

**Synthese und Charakterisierung  
molekularer Vorläuferverbindungen für den Einsatz in  
weichen lithographischen Verfahren  
sowie  
katalytisch aktiver elementorganischer Gerüstverbindungen**

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Julia Fritsch

geboren am 11. Oktober 1984 in Gera

Eingereicht am 02.07.2012

Die Dissertation wurde in der Zeit von 09/2008 bis 06/2012  
im Institut für Anorganische Chemie I (Prof. Kaskel) angefertigt

## Danksagung

*In der Zeit meiner Promotion habe ich von mehreren Seiten Unterstützung jeglicher Art erfahren und möchte an dieser Stelle einigen Personen meinen Dank aussprechen:*

Prof. Dr. Stefan Kaskel für die Bereitstellung der vielseitigen und interessanten Themen sowie die Betreuung dieser, von der Zeit als SHK über die Diplomarbeit bis zur Promotion.

Der „Nachwuchsforschergruppe“ unter der Leitung von Dr. Julia Grothe für die zahlreichen Diskussionen und Hinweise im Rahmen des ESF-Projektes und darüber hinaus.

Allen studentischen „Laborknechten“ für die synthetische Unterstützung; vor allem Kai Eckhardt für die großartige Arbeitshilfe in den letzten Monaten.

Dem „Analysteam“ der TU Dresden, des MPI CPfS sowie des Fraunhofer IWS für die Aufnahme von NMR- und IR-Spektren, REM-Bildern sowie die Durchführung von DTA/TG-Messungen, Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen; ebenfalls Dr. Winfried Böhlmann der Universität Leipzig für die Festkörper-NMR-Messungen, Andreas Meier für die Einweisung am AFM und einige Messungen sowie Dr. Ralf Biedermann und Dr. Volodymyr Bon für die Unterstützung bei der Einkristallstrukturanalyse.

Dr. Julia Grothe, Dr. Irena Senkovska sowie Benjamin Schumm und Eike Ahrens für die Tipps bei der Endredaktion dieser Arbeit.

Den „guten Seelen“ der Chemie aus der Glas- und Chemikalienausgabe für den ständigen Nachschub an Chemikalien und Glasgeräten aller Art.

Ganz besonders allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des AK Kaskel sowie der gesamten AC für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den ständigen Ideenaustausch; der morgendlichen Kaffeerrunde für den gemütlichen Start in den Tag; den vielen kleineren und größeren Zusammenkünften bei einer guten Thüringer Roster mit einem Bierchen oder Sekti sowie bei jeglichen anderen „teambildenden“ Maßnahmen und abendlichen Ablenkungen.

**Eike Ahrens und meinen Eltern...**

...für alles andere!!!

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung.....</b>	<b>4</b>
2.1	Strukturierungsverfahren.....	4
2.1.1	Weiche lithographische Verfahren .....	4
2.1.2	Tintenstrahldrucken.....	6
2.1.3	Schreibfeder-Nanolithographie .....	7
2.2	Strukturierte, leitfähige Schichten über Druckverfahren .....	9
2.3	Silberkomplexe als molekulare Vorläuferverbindungen für die Herstellung dünner Silberschichten .....	13
2.4	Anorganische Elektrolumineszenzbauteile .....	17
2.5	Poröse organische Gerüstverbindungen.....	19
2.5.1	Synthese und Charakterisierung poröser organischer Gerüstverbindungen .....	19
2.5.2	Poröse organische Gerüstverbindungen in der Katalyse.....	25
<b>3</b>	<b>Methoden und Experimentelles.....</b>	<b>29</b>
3.1	Angewandte Methoden .....	29
3.1.1	Mikrokontaktdrucken .....	29
3.1.2	Physisorption.....	31
3.1.3	Bestimmung des Flächenwiderstandes mittels Vier-Punkt-Methode.....	35
3.2	Synthesevorschriften .....	37
3.2.1	Verwendete Chemikalien.....	37
3.2.2	Synthese des Komplexes $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ (Pyl = 2-Pyrrolidon) und dessen Umwandlung in elementares Silber.....	38
3.2.3	Herstellung strukturierter Silberschichten mit dem Komplex $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ .....	39
3.2.4	Synthese von 1-( <i>tert</i> -Butyl)pyrrolidin-2-on .....	39
3.2.5	Herstellung eines Elektrolumineszenzbauteils .....	40
3.2.6	Synthese von (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnikotinat .....	41

3.2.7	Synthese des Silberkomplexes $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ und dessen Umwandlung in elementares Silber .....	42
3.2.8	Herstellung strukturierter Silberschichten mit dem Komplex $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ .....	42
3.2.9	Synthese der Verbindungen EOF-4, EOF-5 und EOF-17.....	43
3.2.10	Infiltration von Übergangsmetallen in EOF-17 .....	43
3.2.11	Katalytische Untersuchungen zur Cyanosilylierung von Benzaldehyd .....	44
3.2.12	Katalytische Untersuchungen zur Transferhydrierung von Cyclohexanon.....	44
3.3	Verwendete Geräte und Einstellungen.....	46
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>50</b>
4.1	Organo-Silber-Komplexe als funktionelle Materialien für die Herstellung dünner Silberschichten .....	50
4.1.1	Strukturelle Charakterisierung des Komplexes $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ (Pyl = 2-Pyrrolidon) .....	50
4.1.2	Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ zu elementarem Silber an dünnen Schichten .....	54
4.1.3	Herstellung strukturierter Silberschichten aus $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ .....	60
4.1.4	Herstellung eines Elektrolumineszenzbauteiles mit strukturierten Silberelektroden aus $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ .....	68
4.1.5	Bifunktionelle Linker für die Metallkomplexierung sowie eine verbesserte Substratanbindung.....	70
4.1.6	Strukturelle Charakterisierung des Komplexes $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ .....	72
4.1.7	Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ zu elementarem Silber .....	76
4.1.8	Herstellung strukturierter Schichten aus $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ .....	79
4.1.9	Zusammenfassung zu Organo-Silber-Komplexen als Präkursoren für dünne Silberschichten .....	82
4.2	Elementorganische Gerüstverbindungen als funktionelle Materialien für heterogen katalysierte organische Reaktionen .....	84
4.2.1	Synthese und strukturelle Charakterisierung von EOF-4, EOF-5 und EOF-17 .....	84
4.2.2	Physisorptionseigenschaften von EOF-4, EOF-5 und EOF-17 .....	88
4.2.3	Anwendung von EOF-4 und EOF-5 in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd .....	92

4.2.4	Anwendung von Rh@EOF-17 in der Transferhydrierung von Cyclohexanon.....	95
4.2.5	Zusammenfassung der elementorganischen Gerüstverbindungen .....	99
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>105</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AFM	Rasterkraftmikroskopie
BET	Brunnauer, Emmet und Teller
CMP	Conjugated Microporous Polymer
COF	Covalent Organic Framework
CP	Cross Polarization
CTF	Covalent Triazine-based Framework
CVD	Chemical Vapor Deposition
DCM	Dichlormethan
DioxoNik	(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)metyhlnikotinat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPN	Dip Pen Nanolithography
DTA	Differenzthermoanalyse
DUT	Dresden University of Technology
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EL	Elektrolumineszenz
EOF	Element Organic Framework
GAI	General Adsorption Isotherm
GC	Gaschromatographie
HCP	Hypercrosslinked Polymer
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k.A.	keine Angabe
MAS	Magic Angle Spinning
MIL	Matériau Institut Lavoisier
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOF	Metal-Organic Framework
MPTES	(3-Mercaptopropyl)triethoxysilan
MS	Massenspektrometrie
NIL	Nanoimprint Lithography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

NP	Nanopartikel
PAF	Porous Aromatic Framework
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFG	Porenfüllungsgrad
PIM	Polymer of Intrinsic Microporosity
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPL	Polymer Pen Lithography
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Pyl	2-Pyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
spez. OF	Spezifische Oberfläche
STP	Standard Temperature and Pressure
TCO	Transparent Conductive Oxide
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TMSCN	Trimethylsilylcyanid
UV/VIS	Ultraviolett/Visuell
w.E.	Willkürliche Einheiten
μcp	Microcontact Printing

## 1 Motivation

Funktionelle anorganische Materialien sind schon lange ein wesentlicher Bestandteil des alltäglichen Lebens. Man kann diese in poröse und nanoskalige Materialien sowie Nanokomposite unterteilen. Die Forschung auf dem Gebiet der nanoskaligen Verbindungen ist vor allem in den letzten Jahrzehnten durch die Weiterentwicklung von Analysemethoden zur Untersuchung dieser immer interessanter geworden. Vor allem anorganische Halbleitermaterialien zeigen im nanoskaligen Bereich interessante Eigenschaften. Durch die gezielte Beeinflussung der Oberflächenchemie können diese in polymere Matrizes integriert werden, wodurch man die Transparenz der Matrix mit den Eigenschaften des nanoskaligen Füllmaterials kombinieren kann.<sup>[1]</sup> Im Falle der anorganischen Halbleiter finden diese Nanokomposite unter anderem Anwendung im elektronischen sowie elektro-optischen Bereich. So können durch die Integration lumineszierender Materialien Bauteile mit einer funktionellen, transparenten Nanokompositschicht hergestellt werden, welche ähnlich den organischen Leuchtdioden Licht emittieren, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird.<sup>[2]</sup> Neben den transparenten Leuchtschichten sind für diese Bauteile transparente Elektroden von essentieller Bedeutung. Dafür stehen mit den transparent leitfähigen Oxiden, verschiedenen Kohlenstoffmaterialien, leitfähigen Polymeren sowie den Metallen mehrere Materialklassen zur Verfügung. Vor allem die Verwendung von Metallen ist aufgrund ihrer sehr guten elektrischen Eigenschaften interessant. Eine Herausforderung stellt allerdings die Herstellung transparenter Metallelektroden dar. Um eine Transparenz zu gewährleisten, ist eine Größenordnung im nanoskaligen Bereich von entscheidender Bedeutung. Dies kann durch verschiedene Techniken, welche die gezielte Strukturierung im nanoskaligen Bereich und somit die Minimierung der Absorption von sichtbarem Licht ermöglichen, erreicht werden.

Poröse Materialien hingegen zeichnen sich vor allem durch ihre Anwendung in adsorptiven Gasspeicher- und Trennprozessen sowie in der heterogenen Katalyse aus. Zu dieser Materialklasse gehören eine Vielzahl von Verbindungen, wobei z. B. Zeolithe, Aktivkohlen, mesoporöse Materialien sowie metallorganische, elementorganische und diverse organische Gerüstverbindungen zu nennen sind. Durch die Einstellung von Porengrößen und Oberflächenpolaritäten ist es möglich, verschiedenste Stoffgemische zu trennen oder gezielt Gase zu speichern, was industriell einer wichtigen Bedeutung unterliegt. Auch der Katalyse kommt in der chemischen Industrie eine zentrale Bedeutung zu, wobei die Anwendung der Katalysatoren von der Aufarbeitung von Energieträgern wie Erdöl oder Erdgas bis hin zur



Herstellung von Feinchemikalien reicht. Heterogene Katalysatoren weisen dabei wesentliche Vorteile gegenüber den homogenen auf. Es seien beispielsweise die bessere Abtrennung vom Reaktionsgemisch sowie die bessere Wiederverwendbarkeit und Handhabung genannt. Neue funktionelle anorganische Materialien sind in fast allen Bereichen des heutigen Lebens kaum wegzudenken und ihre Weiterentwicklung daher von essentieller Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Materialklassen behandelt. Im Hauptteil soll die Synthese und Charakterisierung von molekularen Organo-Silber-Komplexen und deren Einsatz als Tintenmaterial in weichen lithographischen Verfahren beschrieben werden. Dadurch sollen strukturierte Schichten des Komplexes zugänglich sein, welche durch entsprechende Nachbehandlung in elementares Silber umgewandelt werden können, wodurch man schließlich strukturierte Silberelektroden erhält. Der Einsatz solcher strukturierter Elektroden ist für die Weiterentwicklung transparenter elektrisch leitender Schichten, welche man im heutigen Alltag in nahezu jedem elektro-optischen Bauteil findet, essentiell. Bisher beruhen transparente Elektroden vorwiegend auf Zinn dotiertem Indiumoxid (ITO), welches zu den transparent leitfähigen Oxiden (TCOs) gehört und sehr gute elektrische Eigenschaften aufweist. TCOs sind transparente Oxide, welche ihre Leitfähigkeit durch den Einbau von Dotierstoffen und eine damit einhergehende Erzeugung von Störstellen im Kristallgitter erhalten. Aufgrund der anhaltenden Indiumverknappung wird allerdings zunehmend nach Alternativen zu ITO gesucht.<sup>[3]</sup> Neben weiteren transparent leitfähigen Oxiden wie z.B. Antimon oder Fluor dotiertem Zinnoxid besteht die Möglichkeit, auf leitfähige Polymere, Kohlenstoffmaterialien oder Metalle zurückzugreifen. Diese drei Klassen haben den Vorteil des Einsatzes in flexiblen Bauteilen, welcher bei Verwendung der TCOs aufgrund ihrer Brüchigkeit nur begrenzt möglich ist. Metalle weisen dabei die geringsten elektrischen Widerstände auf und sind daher besonders interessant. Die Herausforderung bei der Verwendung von Metallen liegt allerdings im Erreichen der Transparenz. Durch die Strukturierung der Dünnschichten unterhalb des Wellenlängenbereiches des sichtbaren Lichts kann diese gewährleistet werden. Eine Strukturierung kann zum einen durch z.B. chemische oder physikalische Abscheidungsprozesse und zum anderen durch die bereits angesprochenen weichen lithographischen Verfahren realisiert werden. Die Entwicklung sogenannter Tinten für solche Druckverfahren auf Basis molekularer Organo-Silber-Komplexe stellt daher ein interessantes Forschungsgebiet dar.

In einem zweiten, kleineren Teil dieser Arbeit soll die Synthese neuartiger poröser elementorganischer Gerüstverbindungen (EOFs) auf Basis von Phosphor, Antimon und Bismut und deren katalytische Aktivität vorgestellt werden. Die EOFs wurden erstmals 2008 veröffentlicht und zeichnen sich im Gegensatz zu den ebenfalls bekannten metallorganischen Gerüstverbindungen durch kovalente Element-Kohlenstoff-Bindungen

aus.<sup>[4]</sup> Die Materialien, welche meist auf der Basis von Silanen aufgebaut sind, zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit aus und zeigen interessante Eigenschaften in der Wasserdampfphysisorption. Die Adsorption von Wasserdampf findet erst in einem hohen Relativdruckbereich statt, was die stark unpolare Oberfläche der EOFs aufzeigt. Durch diese Eigenschaft weisen die Materialien ein großes Potential für die adsorptive Abtrennung von unpolaren Stoffen aus Wasser oder Luft auf. Durch die Substitution des Siliziums durch Zinn konnte gezeigt werden, dass mit geeigneten Metallpräkursoren ebenfalls EOF-Materialien hergestellt werden können, welche neben den bereits genannten Eigenschaften auch Potential für katalytische Anwendungen zeigen. Dieser Weg sollte in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen werden. Durch die Integration der Elemente Phosphor, Antimon und Bismut sollten weitere EOF-Materialien synthetisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Ein phosphorhaltiges EOF ist vor allem interessant für postsynthetische Infiltration von Übergangsmetallen. Dadurch können essentielle heterogene Katalysatoren zugänglich sein, welche eine große Bedeutung für die Organokatalyse haben, bei denen bisher vorwiegend die homogenen Analoga verwendet werden. Der Ersatz durch heterogene Katalysatoren würde einen wesentlichen synthetischen Fortschritt mit sich bringen, da diese nach der Reaktion einfach abgetrennt werden können und keine aufwendige Aufarbeitung erforderlich ist.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Strukturierungsverfahren

#### 2.1.1 Weiche lithographische Verfahren

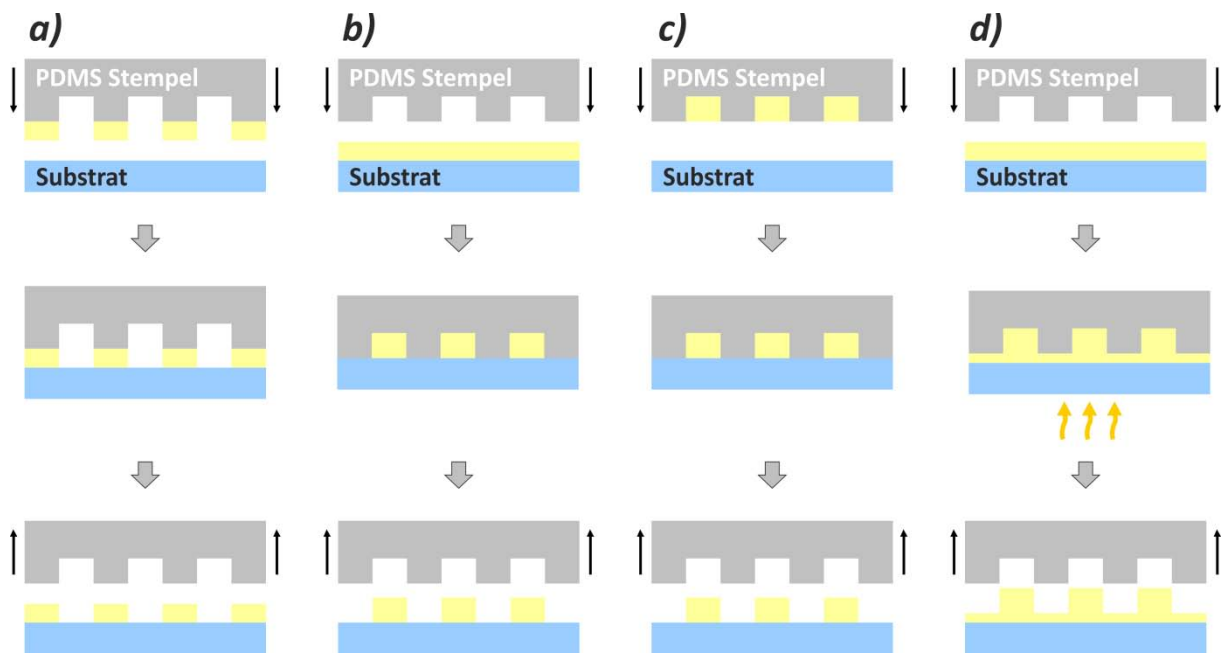
Weiche lithographische Verfahren zur Strukturierung von Materialien, vor allem Dünnschichten, haben in den letzten Jahren sehr viel Aufmerksamkeit erfahren. Die etablierten harten Verfahren wie beispielsweise Photolithographie<sup>[5]</sup> sowie Elektronenstrahl- oder Röntgenstrahlolithographie<sup>[6][7]</sup> sind sehr gut geeignet um Strukturierungen auf flachen Glas- oder Halbleitersubstraten zu erzeugen. Allerdings bestehen bei diesen Verfahren auch einige Schwierigkeiten. Beispielsweise ist es mittels Photolithographie nicht möglich raue Substrate zu strukturieren.<sup>[8][9]</sup> Des Weiteren ist diese Methode auch sehr kostenintensiv, lediglich auf flachen Substraten und auf eine limitierte Anzahl von Materialien, welche als Photomaske dienen, anwendbar.<sup>[10]</sup> Bedingt durch diese Grenzen der harten lithographischen Verfahren sind weiche lithographische Verfahren nach dem bekannten und einfachen Stempelkissenprinzip als potentielle Drucktechniken für die Weiterentwicklung in der elektro-optischen Industrie wieder aufgenommen worden. Sie werden als weiche lithographische Lithographieverfahren bezeichnet, da ein elastomerer Stempel das Schlüsselement für die Übertragung eines Musters auf ein Substrat ist.<sup>[11]</sup>

Eines der verschiedenen entwickelten weichen lithographischen Verfahren ist das Mikrokontakt drucken ( $\mu\text{cp}$ ).<sup>[12][13]</sup> Es wurde zunächst dafür entwickelt, sich selbst ausrichtende Monolagen von Alkanthiolen auf Gold oder andere Metalloberflächen zu drucken. Das Prinzip dieses Prozesses ist relativ einfach (Abb. 1a). Es wird ein flexibler Stempel, meist Polydimethylsiloxan (PDMS), mit einer Alkanthiollösung (Tinte) benetzt. Der Stempel wird dann auf das Goldsubstrat gedrückt, wodurch ein Übertrag der Tinte auf das Substrat stattfindet. Die Alkanthiole ordnen sich dann an den gedruckten Stellen aufgrund der Wechselwirkung des Thiols mit der Goldoberfläche in einer Monoschicht an.<sup>[14]</sup> Dadurch können sich prinzipiell weitere Schritte anschließen wie beispielsweise das selektive Ätzen von Gold an den nicht bedruckten Stellen, die nicht durch das Alkanthiol geschützt sind. Mit dieser Drucktechnik ist es bereits 1996 gelungen, Strukturen in einer Größenordnung von 300 nm binnen weniger Sekunden auf eine 50 cm<sup>2</sup> große Fläche zu drucken.<sup>[15]</sup> Diese Arbeiten verdeutlichen bereits das Potential des  $\mu\text{cp}$ , bei geeigneter Tintenwahl großflächige Elektroden für den Einsatz in elektro-optischen Bauteilen herstellen zu können.

Neben dem  $\mu\text{cp}$  gibt es eine gewisse Anzahl weiterer Techniken, die auf einem ähnlichen Prinzip beruhen. Lediglich die Art, eine Struktur durch eine Tinte auf ein Substrat zu übertragen, ist verschieden.<sup>[11]</sup> Es besteht beispielsweise die Möglichkeit, erst eine kompakte Schicht aufzutragen und dann durch Hineindrücken des Stempels die Lösung an den Stellen zu verdrängen, wo der Stempel hineindrückt, sodass man die entgegengesetzte Struktur des Stempels auf dem Substrat erhält (Verdrängungsmechanismus, Abb. 1b). Des Weiteren können vom Stempel nicht die Erhöhungen, sondern die Zwischenräume des Stempels, welche durch Kapillarkräfte gefüllt werden, übertragen werden (Abb. 1c).

Ein Verfahren, welches man auch in den Bereich der weichen lithographischen Verfahren zählen kann, ist die Nanoprägelithographie.<sup>[16][17]</sup> Das Prinzip dieses Prozesses ist ebenfalls recht einfach (Abb. 1d). Ein Stempel wird in eine kompakte Schicht hineingedrückt. Im Gegensatz zum Verdrängungsmechanismus wird hier allerdings nicht die komplette Schicht verdrängt an den Stellen wo gedruckt wurde. Es wird lediglich die Form des Stempels eingeprägt wodurch man eine strukturierte Schicht eines Materials mit unterschiedlichen Höhen erhält. Dieser Prozess bietet sich vor allem bei viskosen polymeren Vorläuferverbindungen an, in welche die Struktur eingeprägt wird und gleichzeitig während dieses Druckprozesses eine Aushärtung stattfindet, wodurch die Struktur nach Entfernen des Stempels erhalten bleibt. Hinsichtlich der Herstellung transparenter leitfähiger Schichten eignet sich dieses Verfahren daher für TCO-Materialien bei Verwendung polymerer Präkursoren oder transparente Polymere.<sup>[18]</sup> Aufgrund der wesentlich geringeren Schichtdicken der eingepägten Stellen kann das entsprechende Material dort durch geeignete Nachbehandlung (z.B. Sauerstoffplasmaätzen) auch noch völlig entfernt werden.<sup>[16]</sup>

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in den letzten Jahrzehnten eine Vielfalt weicher lithographischer Prozesse entwickelt wurde. Je nach Substrat und Art der Vorläuferverbindung (Tinte) kann daher ein entsprechender Prozess für die jeweilige Synthese strukturierter Schichten gewählt werden.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der verschiedenen Druckprozesse: Mikrokontaktdrucken (a), Verdrängungsmechanismus (b), Übertragung der gefüllten Zwischenräume des Stempels (c) sowie Nanoprägelithographie (d).

### 2.1.2 Tintenstrahldrucken

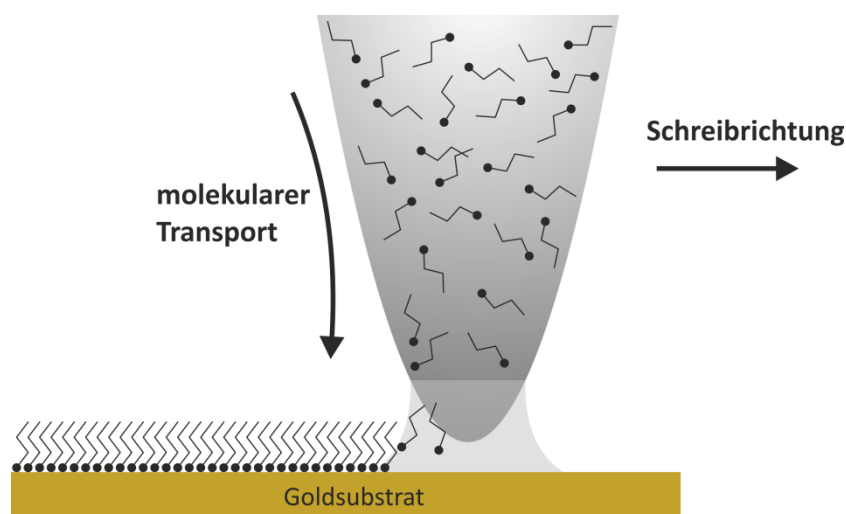
Das Prinzip des Tintenstrahldruckens ist bereits seit einigen Jahren bekannt und wird heutzutage in nahezu jedem Haushalt durch die Verwendung eines entsprechenden Druckers genutzt. Die vielfältigen Vorteile dieses Verfahrens (z. B. geringe Kosten, Skalierbarkeit, Nicht-Kontakt-Verfahren) stellten in den letzten Jahren vor allem einen großen Anreiz für die Weiterentwicklung des Prozesses zur Herstellung strukturierter Elektroden, welche Einsatz in elektro-optischen Bauteilen sowie der Solartechnik finden sollen, dar. Die Technik beruht darauf, dass die Tinte über eine Düse in Form eines Strahls durch eine piezoelektrische Einwirkung austritt. Dadurch wird ein gleichmäßiger Zerfall in kleine einzelne Tröpfchen erreicht. Dieser Prozess wurde ausführlich hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften untersucht und kann der entsprechenden Fachliteratur entnommen werden.<sup>[19]</sup> Die Tröpfchen gelangen auf das Substrat, breiten sich aus und die Oberflächenspannung ermöglicht das Fließen entlang des Substrates bis zur Ausbildung einer Linie durch Aufeinandertreffen unterschiedlicher Tropfen.<sup>[20]</sup> Die Ausbreitung der Tropfen ist dabei stark abhängig von der Viskosität der Tinte. Weiterhin haben sowohl der Aufprall der Tröpfchen auf das Substrat,<sup>[21][22]</sup> der Kontaktwinkel der Tinte<sup>[23]</sup> sowie der sogenannte „Kaffeetropfen“-Effekt, bei dem sich die Tinte bevorzugt am Rand der Strukturen aufgrund schnellerem Verdampfen des Lösungsmittels abscheidet, einen Einfluss auf die

Struktur.<sup>[24][25][26]</sup> Der „Kaffetropfen“-Effekt kann sehr oft durch Bedrucken eines vorgeheizten Substrates sowie Erhöhung der Konzentration der Tinte minimiert werden.<sup>[27][23]</sup>

Für das Drucken großflächiger Strukturen wurde der Prozess des Tintenstrahldruckens mit einer Düse auf die Verwendung mehrerer Düsen weiterentwickelt. Mithilfe des sogenannten Multidüsentintenstrahldruckens können daher großflächig leitfähige Strukturen auf ein entsprechendes Substrat gedruckt werden, was diesen Prozess ebenfalls interessant für die Entwicklung in der elektro-optischen Industrie macht.<sup>[28][29][30]</sup>

### 2.1.3 Schreibfeder-Nanolithographie

Das Prinzip einer Schreibfeder ist seit langer Zeit bekannt. Dieser einfache Mechanismus wurde durch Nutzung einer Rasterkraftmikroskopiespitze (AFM-Spitze) dahingehend weiterentwickelt, gezielte Strukturen im Nanometermaßstab auf ein Substrat zu bringen. Man benötigt für den Schreibprozess die AFM-Spitze, welche als Schreibfeder dient, ein festes Substrat (z.B. eine Goldoberfläche) als „Papier“ sowie eine Tinte, die eine chemische Affinität zum Substrat aufweist (z.B. ein Alkanthiol).<sup>[31]</sup> Durch den Transport der Tintenmoleküle auf das Substrat kann dann direkt „geschrieben“ werden (Abb. 2). Dadurch ist es möglich, sehr individuelle, definierte Strukturen mit einem beliebigen Design auf einem Substrat zu erzeugen. Auf der anderen Seite ist es beispielsweise bei den weichen lithographischen Verfahren möglich, eine viel größere Fläche in der gleichen Zeit zu strukturieren, womit diese Verfahren verhältnismäßig weniger zeit- und kostenintensiv sind.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung der Schreibfeder-Nanolithographie (DPN).<sup>[31]</sup>

Aufgrund der Vorteile auf Seiten der Schreibfeder-Nanolithographie (DPN) hinsichtlich individueller und vielseitiger Strukturierung sowie auf Seiten der weichen lithographischen Verfahren wie dem  $\mu\text{cp}$  hinsichtlich des Bedruckens großer Fläche in einem Schritt liegt eine Kombination der beiden Prozesse nahe. 2008 wurde von *Mirkin et al.* daher die polymere Schreibfeder-Lithographie (PPL) vorgestellt.<sup>[32]</sup> Im Gegensatz zur DPN, welche normalerweise eine harte siliziumbasierende Blattfeder (*Cantilever*) nutzt, werden bei der PPL elastische Spitzen (meist PDMS) ohne Blattfeder verwendet. So eine polymere Schreibfeder beinhaltet mehrere tausend pyramidenartiger Spitzen, welche ähnlich dem  $\mu\text{cp}$  über einen Master, der durch Photo- oder Elektronenstrahlolithographie hergestellt wird, abgeformt werden.<sup>[33]</sup> Die pyramidenartigen Spitzen sind über eine dünne kompakte PDMS-Schicht an einer Glasplatte befestigt. Die Spitzen können gleichzeitig als Tintenreservoir fungieren, wodurch ohne ständig erneutes Eintauchen in die Tinte eine große Fläche beschrieben werden kann. Durch diese Weiterentwicklung der DPN ist es daher nun auch möglich individuelle Strukturierungen über einen größeren Bereich zu erzeugen, was diese Methodik ebenfalls zu einem interessanten Prozess für die Herstellung transparent leitfähiger Elektroden macht.

## 2.2 Strukturierte, leitfähige Schichten über Druckverfahren

Transparente Elektroden sind ein wesentlicher Bestandteil elektro-optischer Bauteile wie z.B. organischer Leuchtdioden, Displays oder photovoltaischer Elemente. Bisher wird dafür vorwiegend Zinn dotiertes Indiumoxid genutzt, welches auch als kompakte Schicht transparent ist und eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist.<sup>[34][35]</sup> Aufgrund der zunehmenden Indiumverknappung wird jedoch intensiv nach Alternativen gesucht. Ein Forschungsgebiet stellt die Entwicklung weiterer Oxide wie z.B. Antimon- oder Fluor dotiertem Zinnoxid sowie Cadmiumstannat dar.<sup>[36][37]</sup> Trotz der Transparenz dieser Materialien ist deren zusätzliche Strukturierung von Bedeutung.<sup>[38][18]</sup> So konnte in einigen Arbeiten gezeigt werden, dass eine Strukturierung der Elektroden in Solarzellen die Effizienz durch Verbesserung der Beugungs- und Reflektionseigenschaften erhöht.<sup>[38][39][40][41]</sup>

Ein weiterer Aspekt für die Strukturierung transparenter Elektroden ist die Materialenerweiterung, die daraus resultiert. Die angesprochenen TCOs zeigen im Allgemeinen eine hohe Sprödigkeit und sind daher für den Einsatz in flexiblen Bauteilen nur bedingt geeignet. In Frage kommende Materialien für diese Anwendungen sind leitfähige Polymere, Kohlenstoffmaterialien und Metalle.<sup>[42][43][44][45]</sup> Dabei zeigen Metalle die besten elektrischen Eigenschaften<sup>[46]</sup> sowie eine hohe Stabilität und sind daher von besonders großem Interesse. Auf der anderen Seite weisen Metalle in kompakten Schichten mit Schichtdicken von mehr als 15-20 nm keine Transparenz auf. Um diese zu erreichen, ist eine Strukturierung der Schichten somit zwingend erforderlich. Aus diesem Grund ist die Entwicklung von Methoden und Techniken für die Herstellung strukturierter Metallschichten, wobei die Edelmetalle Kupfer und Silber im Vordergrund stehen, in den letzten Jahren zu einem immer interessanter werdendem Forschungsgebiet geworden.

Die Herstellung von strukturierten Kupferschichten ist vor allem aufgrund der geringeren Materialkosten gegenüber Silber von Bedeutung. Allerdings zeigt Kupfer im Gegensatz zum kostenintensiveren Silber auch eine höhere Oxidationsempfindlichkeit, was wiederum einen negativen Einfluss auf den Widerstand in den strukturierten Schichten hat. Um die Oxidation von Kupfer zu vermindern oder sogar ganz zu vermeiden, sind einige Arbeiten zum Schutz der Metalloberfläche durchgeführt wurden. Als Protektoren werden beispielsweise Graphene, Oberflächenvermittler und Polymere sowie dünne Beschichtungen weniger oxidationsempfindlicher Metalle verwendet.<sup>[47][48][49]</sup> Durch die Herstellung von Kupfer-Silber Kern-Schale-Nanopartikeldispersionen<sup>[50]</sup> konnten mittels eines Tintenstrahldruckers Strukturen auf flexible Substrate gedruckt werden. Auch die Synthese Polyvinylpyrrolidon geschützter Kupfer-Nanopartikel lieferte geeignete Tinten für den Einsatz im



Tintenstrahldrucken.<sup>[51][52]</sup> In neueren Arbeiten konnte die Weiterentwicklung von stabilen wässrigen Kupfernanopartikelintinten<sup>[53]</sup> und deren Einsatz in einem Multidüsen-Tintenstrahldrucker gezeigt werden.<sup>[30]</sup>

Aufgrund der höheren Stabilität sowie des geringsten spezifischen Widerstandes aller Metalle beruht ein Großteil der Arbeiten trotz des preislichen Hintergrunds auf dem Gebiet der Strukturierung von Silber. Ähnlich zum Kupfer wird bis jetzt vor allem die Technik des Tintenstrahldruckens angewandt. Dabei werden unterschiedliche Arten von Tinten verwendet (Tab. 1). Einige Arbeiten basieren auf Nanopartikeldispersionen (NP) als Tintenmaterial. Die Gruppe um *Joung* hat dafür zunächst Silbernanopartikel, welche durch Dodecansäure stabilisiert und mittels Natriumborhydrid reduziert wurden, hergestellt und diese dann in Toluol dispergiert, wodurch eine 33 %ige Silbertinte für den Tintenstrahldruck zur Verfügung stand.<sup>[54]</sup> *Ryu et al.* nutzten ebenfalls Silbernanopartikel, welche mittels Natriumborhydrid und Hydrazin reduziert wurden. Als Stabilisator diente hier allerdings Polyacrylsäure, wodurch ein anschließendes Dispergieren in entionisiertem Wasser möglich war. Somit diente in diesem Fall eine wässrige silberhaltige Dispersion als Tinte für den Tintenstrahldruck.<sup>[55]</sup> Die bedruckten Substrate wurden abschließend jeweils noch nachgetempert, um leitfähige Strukturen zu erhalten. Eine andere Nachbehandlungsmethode wurde von *Schubert et al.* veröffentlicht.<sup>[56]</sup> Die mit einem Tintenstrahldrucker aufgetragenen Silbernanopartikeldispersionen wurden nicht durch Wärmebehandlung sondern unter Verwendung einer Mikrowelle gesintert. Die Silberpartikel absorbieren selektiv die Mikrowellenstrahlung, sodass der Sinterprozess nur in der Silberschicht direkt verläuft. Dies ermöglicht die Verwendung verschiedener Polymersubstrate, welche keine Temperaturnachbehandlung von 150 °C oder höher vertragen würden.

Neben der Synthese von Nanopartikeln gibt es auch die Möglichkeit, Organo-Silber-Komplexe herzustellen, welche in Lösung als Tinte für Druckprozesse dienen können. Vor allem die Gruppen um *Lang* und *Smith* haben verschiedene Silbercarboxylatkomplexe entwickelt, welche erfolgreich im Tintenstrahldruck eingesetzt wurden.<sup>[57][58][23][59]</sup> Die Umwandlung der Komplexe in elementares Silber erfolgte nach dem Druckprozess durch eine Temperaturbehandlung oder eine Kombination aus UV- und Temperaturbehandlung. Durch diese Kombination konnte am Beispiel von Silber(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetat eine Reduktion der Nachbehandlungstemperatur der strukturierten Substrate von 250 °C auf 130 °C erzielt werden, wobei die Strukturen danach gleichwertige Leitfähigkeiten zeigten.<sup>[58]</sup>

Auch die Verwendung einer einfachen Silbernitrat-Polyvinylpyrrolidon-Lösung wurde bereits erfolgreich als Tinte im Tintenstrahldruckprozess eingesetzt.<sup>[60][61]</sup> Die Umwandlung in

elementares Silber erfolgte dabei durch die Behandlung der Substrate bei 200 - 250 °C in einer Ethylenglykoldampf-atmosphäre.

**Tab. 1:** Strukturierte Silberfilme, welche über verschiedene Strukturierungsverfahren und mit unterschiedlichen Silbertinten zugänglich sind.

„Silbertinte“	Nachbehandlung / Aktivierung	Verfahren	Leitfähigkeit (Strukturbreite)	Lit.
Ag-NP	250 °C	Tintenstrahldrucken	k.A.	[54]
	200 °C	Tintenstrahldrucken	$3,7\text{-}4,1 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega/\text{cm}$ (45-65 $\mu\text{m}$ )	[55]
	Mikrowelle	Tintenstrahldrucken	2-10 $\Omega$ (>100 $\mu\text{m}$ )	[56]
Ag-Carboxylate	>150 °C	Tintenstrahldrucken	$3,0\text{-}4,8 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega/\text{cm}$ (30-130 $\mu\text{m}$ )	[59]
	150 °C	Tintenstrahldrucken	$2\text{-}3 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega/\text{cm}$ (>100 $\mu\text{m}$ )	[23]
	250 °C	Tintenstrahldrucken	3,0 $\Omega$ (k.A.)	[58]
	130 °C	Tintenstrahldrucken	25,6 $\Omega$ (k.A.)	[58]
	130 °C + UV	Tintenstrahldrucken	7,1 $\Omega$ (k.A.)	[58]
AgNO <sub>3</sub> -PVP	200 °C	Tintenstrahldrucken	$2,71 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega/\text{cm}$ (50-63 $\mu\text{m}$ )	[61]
	250 °C	Tintenstrahldrucken	$7,31 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega/\text{cm}$ (>100 $\mu\text{m}$ )	[60]
stromloses Abscheiden	Zinn	$\mu\text{cp}$	$4,4 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ (0,6-10 $\mu\text{m}$ )	[62]
	MPTES	$\mu\text{cp}$	k.A. (0,5-20 $\mu\text{m}$ )	[63]
	PMMA	$\mu\text{cp}$	1,0 $\Omega$ (5-7 $\mu\text{m}$ )	[64]

Strukturierte, leitfähige Silberschichten können neben dem Tintenstrahldruckprozess auch durch weitere Druckverfahren realisiert werden. Hier sei das Mikrokontaktdrucken genannt. Für diesen Prozess wurden in den letzten Jahren vor allem Arbeiten veröffentlicht, bei denen Aktivierungsreagenzien gedruckt wurden, an denen dann selektiv über stromloses Abscheiden Silber abgeschieden werden kann (Tab. 1). In Arbeiten von *Chen et al.* wurde mittels  $\mu\text{cp}$  eine strukturierte Zinnschicht auf ein Substrat gedruckt. Die Substrate wurden im Anschluss daran in ein Abscheidebad getaucht um Silber stromlos abzuscheiden. Das Silber scheidet sich lediglich an den mit Zinn aktivierten Stellen ab, sodass man eine strukturierte Metallschicht erhält.<sup>[62]</sup> Dieser Prozess wurde später noch einmal aufgenommen, wobei die Aktivierung diesmal nicht mit Zinn sondern durch 3-Mercaptopropytriethoxysilan (MPTES) erfolgte.<sup>[63]</sup> Drückt man MPTES auf ein Glassubstrat, kann auf der einen Seite die Silanolgruppe an das Substrat anbinden und auf der anderen Seite die Thiolgruppe als aktivierend wirkende Spezies wirken. Aufgrund der Thiophilie von Silber scheidet sich dieses selektiv an den mit MPTES bedruckten Stellen ab, wodurch man wiederum eine strukturierte Silberschicht erhält. Ein ähnlicher Ansatz wurde durch das Drucken einer

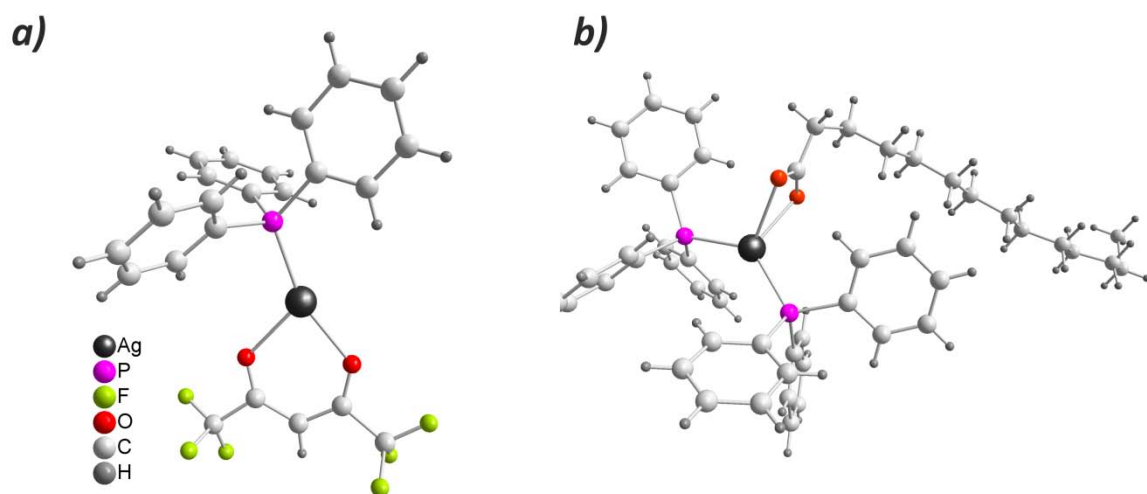
Polymethylmethacrylat (PMMA)-Lösung mittels  $\mu\text{cp}$  und anschließendem stromlosen Abscheiden von Silber gezeigt.<sup>[64]</sup> Über sehr kurze Druckzeiten von 10 s konnten verschiedene strukturierte PMMA-Schichten auf einem Substrat realisiert werden. Anschließend hält man das Substrat in eine entsprechende Lösung um Silber abzuscheiden. Durch die darauffolgende Entfernung der ursprünglich gedruckten PMMA-Struktur erhält man eine strukturierte Silberschicht an den Stellen, wo vorher kein PMMA war.

Neben dem Tintenstrahldrucken, was bisher der häufiger verwendete Prozess für die Herstellung strukturierter Metallschichten ist, stellt das Mikrokontaktdrucken eine vielversprechende Alternative dar. Es zeichnet sich vor allem durch den Vorteil aus, mit diesem Verfahren kleinere Strukturen drucken zu können. Zudem ist das  $\mu\text{cp}$  eine sehr schnelle Druckmethode. Bisher wurden eher kleinere Flächen von etwa 1 x 1 cm bedruckt, doch durch die Verwendung entsprechend größerer Stempelkörper bis hin zum Rolle-zu-Rolle-Verfahren ist auch die Strukturierung größerer Flächen denkbar, wodurch das  $\mu\text{cp}$  ein potentieller Prozess für die Herstellung großflächiger, strukturierter, transparenter Elektroden ist.

## 2.3 Silberkomplexe als molekulare Vorläuferverbindungen für die Herstellung dünner Silberschichten

Elementares Silber weist unter den Metallen den geringsten spezifischen, elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur auf und zeigt ein höheres Standardelektrodenpotential ( $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V}$ ) als das homologe Kupfer ( $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = 0,52 \text{ V}$ ), woraus eine geringere Oxidationsempfindlichkeit resultiert.<sup>[46]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Entwicklung von molekularen Organo-Silber(I)-Komplexen für die Herstellung von dünnen Silberfilmen ein Forschungsgebiet von sehr großem Interesse.

Ein breit erforschtes Gebiet sind sowohl die Silber(I)- $\beta$ -diketonate als auch die Silber(I)carboxylate, welche eine große Anwendung als CVD-Vorläuferverbindungen für die Abscheidung dünner kompakter Silberschichten finden.<sup>[65][66][67]</sup> Die Silberkomplexe werden dabei meist durch einen zweiten Liganden, wobei häufig Phosphine eingesetzt werden, stabilisiert (Abb. 3).<sup>[68]</sup>



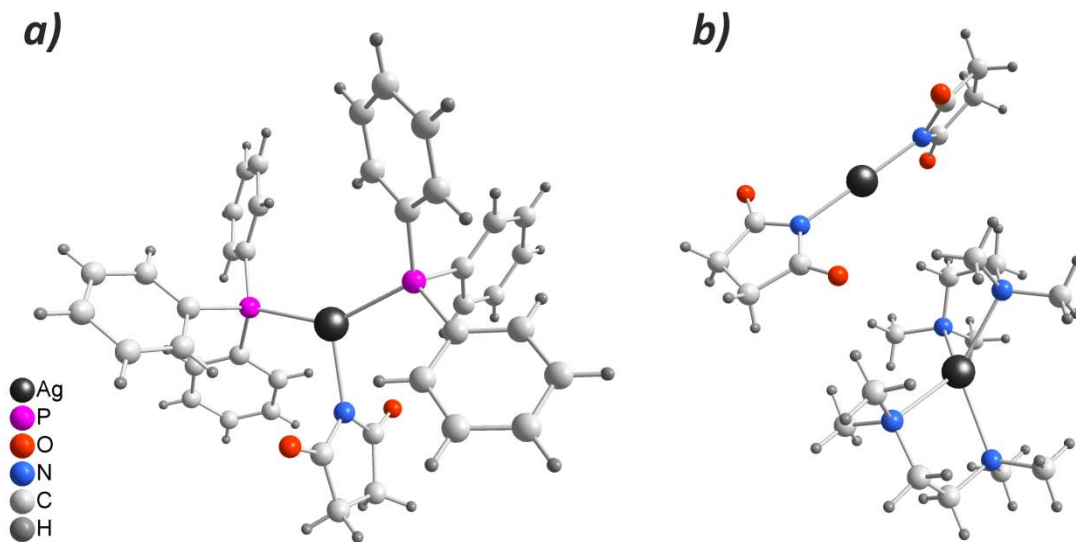
**Abb. 3:** Beispiel für einen phosphinstabilisierten, fluorierten Silber(I)- $\beta$ -diketonatkomplex (a) sowie einen phosphinstabilisierten Silber(I)-carboxylatkomplex (b), welche Anwendung als CVD-Präkursoren für die Abscheidung dünner kompakter Silberschichten finden.<sup>[72][73]</sup>

Im Falle der  $\beta$ -Diketonate haben sich fluorierte Liganden und tertiäre Phosphine mit geringem Molekulargewicht als besonders geeignet für den CVD-Prozess herausgestellt, da die entsprechenden Silberkomplexe die beste Stabilität sowie Verdampfbarkeit aufweisen. Die Silbercarboxylatkomplexe erwiesen sich vor allem als interessant, da es bereits unter

Verwendung einfacher Verbindungen wie dem Silberacetat möglich war, reine Silberfilme herzustellen. Dies gelang durch eine Laser induzierte Abscheidung.<sup>[69]</sup> Zudem zeigen Silbercarboxylate meist eine höhere Luftstabilität und sind einfacher zugänglich.<sup>[65]</sup> Die Art des Liganden sowie der Einsatz von phosphorhaltigen Co-Liganden haben auch hier einen wichtigen Einfluss auf die Komplexstruktur sowie die thermische Stabilität der Silberkomplexe und somit auf deren Verhalten im CVD-Prozess.<sup>[70][71]</sup>

Neben dem CVD-Prozess wurden die Silbercarboxylate auch in anderen Verfahren zur Herstellung dünner Silberfilme genutzt. So gelang es *Lang et al.*, phosphinstabilisierte Silbercarboxylatkomplexe in einem Rotationsbeschichtungsprozess auf ein Siliziumsubstrat aufzubringen und durch anschließende Temperaturbehandlung bei 450 °C<sup>[74]</sup> und später sogar bei 360 °C einen Silberfilm zu erzeugen.<sup>[75]</sup> Die Integration der Phosphanliganden hat hierbei vor allem die Funktion, die Silbercarboxylatkomplexe überhaupt in Lösung zu bringen, da diese ansonsten aufgrund ihrer polymeren Struktur<sup>[76]</sup> in gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Bereits 1990 wurde auch über die Herstellung dünner Silberfilme durch die Photoreduktion von Silbercarboxylaten in Form eines Silber-Alginsäure-Komplexes berichtet.<sup>[77]</sup> Der elektrische Widerstand der Schichten zeigte dabei eine Abhängigkeit der Photolysezeit und verringerte sich mit steigender Bestrahlungszeit. Auf die Struktur der Silberkomplexe mit dem Polysaccharid ist allerdings nicht weiter eingegangen worden.

Neben den Carboxylaten und  $\beta$ -Diketonaten als Liganden sind auch Komplexe mit Silber-Stickstoff-Bindung als Vorläuferverbindungen für die Herstellung dünner Filme bekannt. So haben beispielsweise *Shen et al.* Lewis-Basen stabilisierte *N*-Silber(I)-succinimidkomplexe<sup>[78][79]</sup> synthetisiert und im MOCVD Prozess eingesetzt. Die Stabilisierung erfolgte sowohl durch *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als auch durch phosphorhaltige Co-Liganden wie  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{P(OEt)}_3$ . Im Falle der Stabilisierung mit phosphorhaltigen Liganden konnte eine dreifache Koordinationssphäre um das Silberatom durch zwei Phosphoratome des  $\text{PPh}_3$ -Liganden und ein Stickstoffatom des Succinimidliganden gefunden werden (Abb. 4a). Im Falle der TMEDA-Stabilisierung konnten ionische Komplexe gefunden werden, bei denen  $[\text{Ag}(\text{TMEDA})_2]^+$  und  $[\text{Ag}(\text{Succinimid})_2]^-$  nebeneinander vorliegen. Dabei liegt eine nahezu lineare Koordination zwischen dem Silberatom und den Stickstoffatomen des Succinimidligands vor, während die Koordination des Silberatoms umgeben von den TMEDA-Liganden eine verzerrt tetraedrische ist (Abb. 4b). Durch Verwendung stabilisierter Silbersuccinimidkomplexe konnte Silber mittels eines MOCVD-Prozesses bei 350 °C abgeschieden werden.

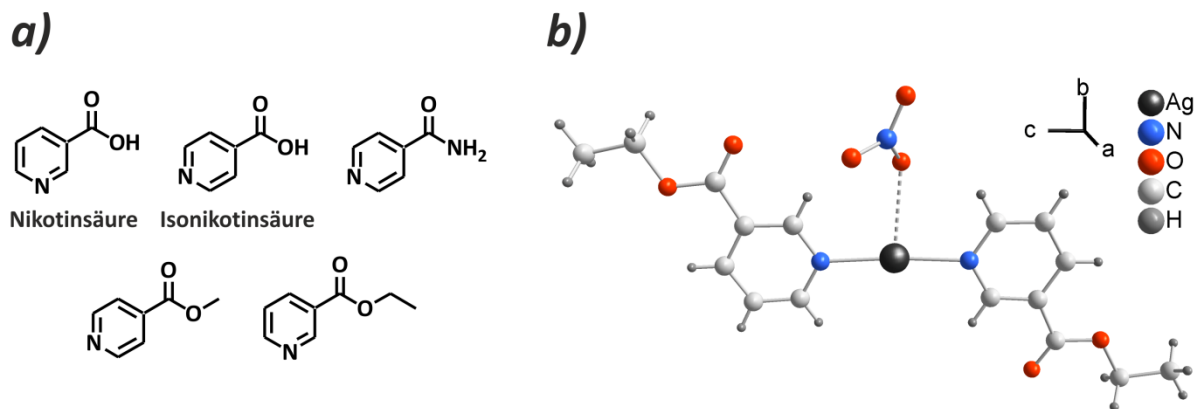


**Abb. 4:** Darstellung der *N*-Silber(I)-succinimidkomplexe, welche zum einen durch  $\text{PPh}_3$ -Liganden (a) und zum anderen durch TMEDA stabilisiert sind (b).<sup>[78]</sup>

Das strukturell zum *N*-Succinimid ähnliche Molekül 2-Pyrrolidon stellt ebenfalls einen interessanten Liganden für die Komplexierung von Silber und den anschließenden Einsatz des Komplexes für die Herstellung dünner Filme dar. Für die Herstellung von nanopartikulärem Silber wird sehr oft Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingesetzt.<sup>[80][81][82]</sup> PVP hat sowohl eine stabilisierende Funktion der Silberpartikel als auch einen Anteil an der UV-Reduktion. Der stabilisierende Mechanismus wurde 1996 von *Hu et al.* postuliert.<sup>[81]</sup> Durch diese stabilisierende Wirkung von PVP kann davon ausgegangen werden, dass auch die monomeren Analoga eine gute Eignung für die Komplexierung von Silber haben, so dass Vinylpyrrolidon oder 2-Pyrrolidon und dessen Derivate potentielle Liganden für molekulare Silberpräkursoren zur Herstellung dünner Schichten darstellen.

Auch die Nikotinsäure sowie die Isonikotinsäure und deren Derivate sind interessant für die Komplexierung von Silber.<sup>[83][84]</sup> Durch die Reaktion an der Säuregruppe konnten verschiedene organische Funktionalitäten in das Molekül eingebracht werden (Abb. 5a). Die Komplexierung von Silber findet in allen modifizierten Fällen über das Stickstoffatom des Pyridinringes statt, wobei eine klassische lineare N-Ag-N Koordination und einer nur sehr geringen Wechselwirkung des Silberatoms mit dem Nitration vorliegt (Abb. 5b). Aufgrund der antibakteriellen Wirkung von Nikotinsäure und vielen Silberverbindungen wurden diese Verbindungen zwar mit dem Ziel der medizinischen Anwendung synthetisiert, dennoch konnte gezeigt werden, dass die Komplexierung unabhängig von der Modifizierung über das Stickstoffatom stattfindet. Dies ermöglicht im Hinblick auf die vorliegende Arbeit die Integration gezielter Funktionalitäten, wodurch der Ligand bifunktionell wirken kann, indem

zum einen die Komplexbildung mit Silber gewährleistet ist und zum anderen eine funktionelle Gruppe für die bessere Anbindung an das Substrat, welches beschichtet werden soll, gegeben sein kann.



**Abb. 5:** Darstellung der Nikotinsäure, der Isonicotinsäure und möglicher Derivate dieser (a) sowie beispielhaft die Kristallstruktur eines Silber-Ethylnikotinatkomplexes (b).<sup>[84]</sup>

## 2.4 Anorganische Elektrolumineszenzbauteile

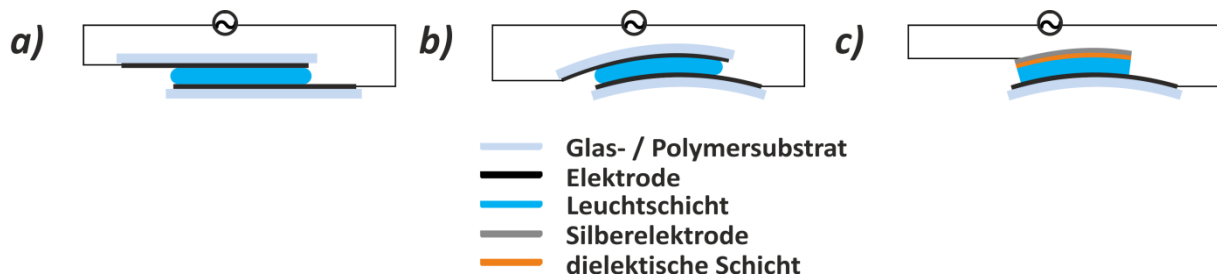
Elektrolumineszenzbauteile finden heutzutage eine weitläufige Anwendung vor allem als dekorative Beleuchtung oder Hintergrundbeleuchtung in Displays.

Im Allgemeinen wird die Emission von Photonen nach einer Anregung im elektrischen Feld oder durch das Fließen eines elektrischen Stroms als Elektrolumineszenz (EL) bezeichnet. Die anorganische Elektrolumineszenz, welche hier ausschließlich betrachtet werden soll, wurde erstmals 1936 vom französischen Wissenschaftler *Destriau* am Beispiel von ZnS entdeckt.<sup>[85]</sup> Noch heute basieren die verwendeten Leuchtstoffe vorwiegend auf der Basis von dotiertem Zinksulfid. Bei Verwendung dieser anorganischen Leuchtstoffe für EL-Bauteile kann eine Klassifizierung nach dem Lumineszenzmechanismus<sup>[86]</sup> sowie nach der Art der Anregung stattfinden.<sup>[87]</sup> Auf die verschiedenen Lumineszenzmechanismen (Lumineszenz durch Donor- und Akzeptorzentren, durch Übergangsmetallionen sowie durch Seltenerdmetallionen) soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden. Bei der Art der Anregung wird in Hoch- und Tieffeldelektrolumineszenz, wobei auch die Begriffe Wechselfeld- und Injektionselektrolumineszenz verwendet werden, unterschieden.<sup>[88]</sup> Bei den EL-Bauteilen, welche als Demonstratoren in der vorliegenden Arbeit angefertigt wurden, liegt Wechselfeldelektrolumineszenz vor. Diese kann im speziellen wiederum in Dünnschicht- und Dickfilmelektrolumineszenz gegliedert werden. Im Falle der Dünnschichtelektrolumineszenz wird der Leuchtstoff meist über Sputtertechniken aufgebracht und liegt als kristalline Schicht vor. Im Gegensatz dazu wird der Leuchtstoff bei der Dickfilmelektrolumineszenz in einer dielektrischen Matrix dispergiert und aufgetragen.<sup>[88]</sup> Im Folgenden wird von einem Dickfilmaufbau ausgegangen.

Der Aufbau eines solchen Wechselfeldelektrolumineszenzbauteils ist relativ einfach (Abb. 6). Zwischen zwei Elektroden, wobei die vordere zwingend transparent sein muss, wird der in einem dielektrischen Medium dispergierte Leuchtstoff integriert. Die Elektroden können dabei auf verschiedenen Materialien beruhen, wobei heutzutage vor allem flexible EL-Bauteile und damit auch flexible Elektroden von großem Interesse sind (*b* und *c*). Im kommerziellen Bereich werden bis jetzt vorwiegend mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Substrate als transparente Elektroden eingesetzt. ITO gehört zu den transparent leitfähigen Oxiden (TCO) und ist daher von Natur aus transparent. Nachteilig sind die hohen Abscheidetemperaturen sowie die Brüchigkeit der TCOs, wodurch deren Einsatz in flexiblen Bauteilen nur bedingt möglich ist.<sup>[89][90]</sup> Für den Bau flexibler EL-Bauteile wird vorwiegend auf leitfähige Polymere zurückgegriffen. Aber auch Alternativen wie zum Beispiel auf Kohlestoff basierende Materialien werden erforscht.<sup>[91][92]</sup>



Eine zusätzlich integrierte dielektrische BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, wie sie in Abb. 6c (orange) beispielhaft dargestellt ist, wirkt als Barrierschicht und hält freie Ladungsträger, welche sich auf der Elektrodenoberfläche bewegen, von der Leuchtstoffschicht fern. Dies hat zur Folge, dass elektrische Durchschläge, welche zur lokalen Zerstörung der Leuchtstoffschicht beitragen würden, minimiert werden. Das angelegte Wechselfeld wird von der Barrierschicht durchgelassen, da BaTiO<sub>3</sub> in dem Fall als Dielektrikum polarisiert wird und demzufolge nach Anregung wieder ein Wechselfeld emittiert. Zusätzlich wirkt die auf die Rückelektrode aufgebrachte BaTiO<sub>3</sub>-Schicht als Reflektor, was die Lumineszenz aus Sicht des Betrachters verstärkt. Durch die Integration einer solchen Barrierschicht kann das EL-Bauteil bei höheren Spannungen betrieben werden, da die Wahrscheinlichkeit elektrischer Durchschläge, welche zur Zerstörung der Leuchtstoffschicht führen, herabgesetzt wird. Die Intensität der Lumineszenz aber auch die Lebensdauer werden somit erhöht.



**Abb. 6:** Darstellung verschiedener EL-Bauteile: starres Bauteil mit Glassubstrat (a), flexible Bauteile ohne (b) und mit zusätzlicher dielektrischer Barrierschicht aus BaTiO<sub>3</sub> (c).

## 2.5 Poröse organische Gerüstverbindungen

### 2.5.1 Synthese und Charakterisierung poröser organischer Gerüstverbindungen

Organische Gerüstverbindungen haben in den letzten Jahren ein großes Forschungsinteresse geweckt. Aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften haben diese Materialien ein großes Potential hinsichtlich Gasspeicherung, Separation oder heterogener Katalyse.<sup>[93][94]</sup> Im Gegensatz zu den ebenfalls für diese Anwendungen bekannten metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs), welche durch Metall- oder Metall-Sauerstoff-Cluster als Knotenpunkte und funktionelle organische Moleküle als Linker Koordinationspolymere bilden,<sup>[95][96][97]</sup> werden die Knotenpunkte der organischen Gerüstverbindungen im Normalfall eher aus leichteren Elementen des Periodensystems gebildet. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Bindungen mit kovalentem Charakter, weniger zu koordinativen Bindungen, wie es bei den MOFs der Fall ist. Demzufolge zeichnen sich diese Materialien meist durch ihre höhere Stabilität gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit aus.

Im Allgemeinen lassen sich poröse Materialien, so auch die hier beschriebenen Polymere, nach IUPAC entsprechend ihrer Porengröße klassifizieren.<sup>[98]</sup> Man unterscheidet dabei makroporöse (Porendurchmesser  $d > 50$  nm), mesoporöse ( $2 < d < 50$  nm) und mikroporöse ( $d < 2$  nm) Materialien. Alternativ dazu hat sich in den letzten Jahren ebenfalls der Begriff nanoporöse Materialien durchgesetzt, welcher alle Verbindungen mit einem Porendurchmesser bis 100 nm erfasst. Diese Bezeichnung wird vor allem bei Materialien mit einer breiten Porengrößenverteilung genutzt, welche sich nicht strikt in mikro- oder mesoporös einteilen lassen. Nanoporöse Materialien zeichnen sich vor allem durch ihre hohe spezifische Oberfläche aus, was wiederum eine hohe adsorptive Speicherkapazität verschiedener Gase ermöglicht.

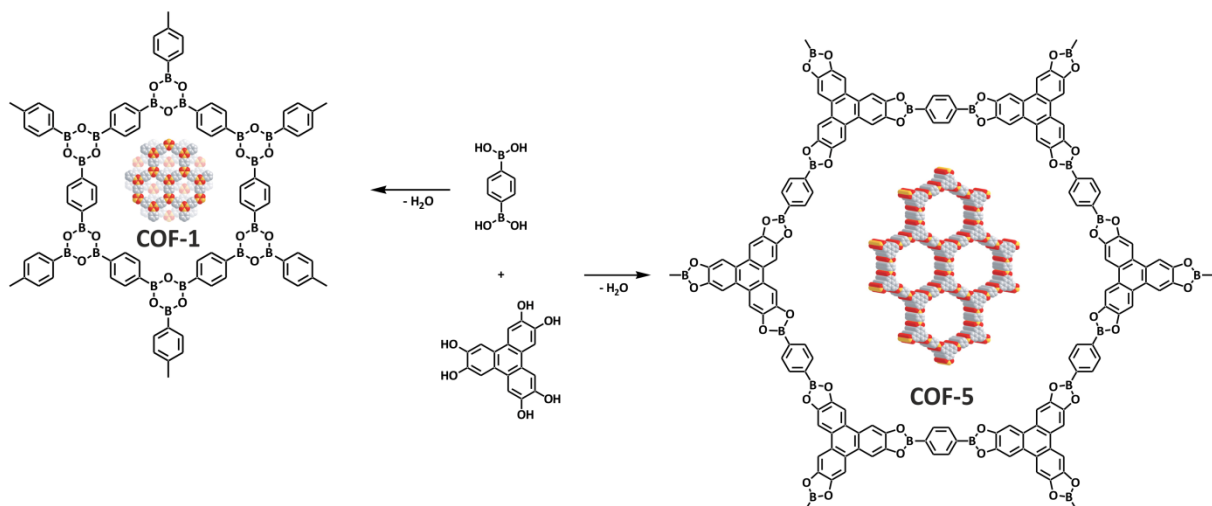
Die porösen organischen Gerüstverbindungen lassen sich ihrerseits ebenfalls in zwei Unterklassen – kristalline und amorphe Netzwerke – unterteilen (Tab. 2).<sup>[94]</sup>

**Tab. 2:** Einteilung poröser organischer Gerüstverbindungen in kristalline und amorphe Netzwerke.

	kristalline Netzwerke	amorphe Netzwerke
Struktur	geordnet	ungeordnet
Porengrößenverteilung	eng	meist breit
Beispiele	COFs, CTFs	HCPs, PIMs, CMPs, EOFs

### Kristalline organische Gerüstverbindungen

Kristalline organische Gerüstverbindungen wurden erstmals 2005 von *Yaghi et al.* unter dem Namen der Kovalent-organischen Netzwerke (COFs) vorgestellt.<sup>[99]</sup> Sie zeichnen sich im Gegensatz zu den MOFs durch rein kovalente Bindungen aus. Ein Großteil dieser Materialien wird durch die Trimerisierung von Diboronsäuren oder Kondensation von Boronsäuren mit mehrwertigen Alkoholen hergestellt, wodurch es zur Ausbildung von Boroxinringen ( $B_3O_3$ ) oder Boranestern ( $C_2O_2B$ -Ringe) kommt. Die ersten COFs (COF-1 und -5) wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Mesitylen / Dioxan Gemisch synthetisiert (Abb. 7). Später konnten allerdings weitere Syntheserouten, unter anderem die Synthese in der Mikrowelle etabliert werden.<sup>[100][101]</sup> COF-1 und -5 bilden jeweils zweidimensionale Netzwerke durch die Stapelung von Schichten und zeigen spezifische Oberflächen von  $711 \text{ m}^2/\text{g}$  für COF-1 sowie  $1590 \text{ m}^2/\text{g}$  für COF-5.<sup>[99]</sup> Bereits zwei Jahre später konnten auch die ersten dreidimensionalen COF-Materialien durch Verwendung von tetraedrischen Monomeren veröffentlicht werden.<sup>[102]</sup> Vor allem mit den Linkern Tetra(4-dihydroxyborylphenyl)methan und dessen Siliziumanalogon als Zentralatom konnten mit COF-102 ( $3472 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und COF-3 ( $4210 \text{ m}^2/\text{g}$ ) hochporöse Verbindungen hergestellt werden.

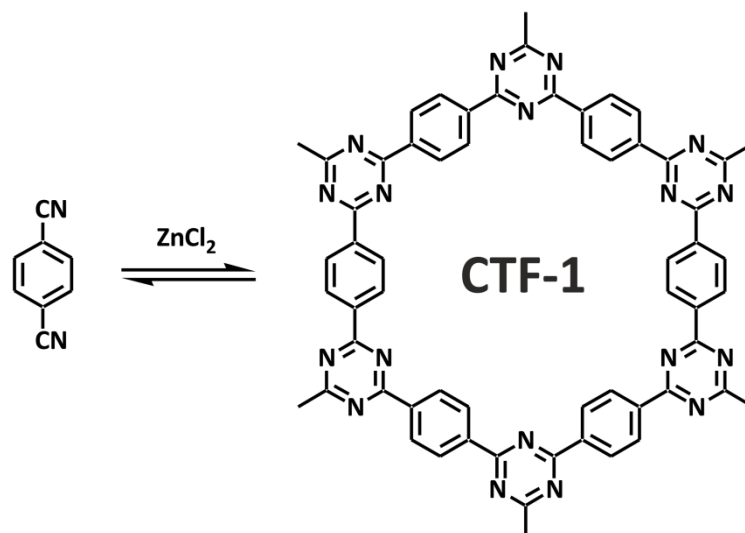


**Abb. 7:** Schematische Reaktion zur Bildung von COF-1 (Trimerisierung der Benzen-1,4-diboronsäure) und COF-5 (Kondensation von Benzol-1,4-diboronsäure und 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen); C = grau, O = rot, B = gelb.<sup>[99]</sup>

Die Vielzahl der zugänglichen COFs zeigt, dass auch hier das modulare Baukastenprinzip, welches vor allem auch bei den MOFs Anwendung findet, eingesetzt werden kann. So ist es möglich, durch Variation der monomeren Einheiten gezielt die Porengröße zu steuern. Die

Gruppe um *Tilford et al.* zeigte dies anhand der Reaktion von Benzen-1,3,5-triboronsäure mit einem 3,6-disubstituiertem 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol.<sup>[103]</sup> Die Substitution der H-Atome erfolgte durch den Einsatz verschiedener Alkylgruppen (Methyl-, Ethyl-, Propyl-). Mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppe konnte eine Abnahme des Porendurchmessers von 18 Å (H-Atom) auf 11 Å (Propylkette) festgestellt werden. Durch diese chemische Variation der Linker ist es also möglich, gezielt Materialien mit definierten Porengrößen herzustellen, was eine Anwendung für die Separation verschiedener Gase ermöglicht.

Neben den durch Bor-Sauerstoff-Bindung verknüpften COFs stellen die sogenannten kovalenten Triazin-basierenden Netzwerke (CTFs) einen weiteren Vertreter der kristallinen organischen Gerüstverbindungen dar. Sie sind durch die Kondensation von Nitrilen in Anwesenheit von Zink(II)chlorid zugänglich und wurden erstmals 2008 von *Thomas et al.* beschrieben.<sup>[104]</sup>



**Abb. 8:** Schematische Reaktion zur Bildung von CTF-1 durch Kondensation von 1,4-Dicyanobenzol.

Durch die ionothermale Cyclotrimerisierung von 1,4-Dicyanobenzol in Anwesenheit von Zink(II)chlorid (Abb. 8) ist der bekannteste Vertreter, das CTF-1, zugänglich. Es zeichnet sich durch seine Kristallinität und eine spezifische Oberfläche von  $791 \text{ m}^2/\text{g}$  aus. Durch die Erhöhung der Menge an  $ZnCl_2$  war es sogar möglich die spezifische Oberfläche auf  $1123 \text{ m}^2/\text{g}$  zu steigern, allerdings unter Verlust der Kristallinität. Auch die Variation der Linker, z.B. der Einsatz des verlängerten 4,4'-Dicyanobiphenyls, liefert Cyclotrimerisierungsprodukte mit sehr hohen spezifischen Oberflächen bis zu  $2475 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dennoch konnte auch in diesem Fall nur ein amorphes Netzwerk erhalten werden. In weiterführenden Arbeiten konnte am Beispiel des CTF-1 ein zusätzlicher interessanter Effekt

beobachtet werden. Durch Variation der Reaktionstemperatur im Bereich von 400 - 700 °C konnte neben der Erhöhung der spezifischen Oberfläche von 920 m<sup>2</sup>/g auf 2530 m<sup>2</sup>/g auch die Änderung von einem mikroporösen zum mesoporösen Material gezeigt werden.<sup>[105]</sup> Während die Isotherme bei 400 °C noch dem Typ-1 entspricht, kann bei 500, 600 und 700 °C von einer Typ-4 Isotherme gesprochen werden, wobei die Ausprägung der Hysterese mit steigender Temperatur zunimmt. Die Übertragung dieses Verhaltens auf Cyclotimerisierungsprodukte anderer Monomere war ebenfalls möglich.<sup>[106]</sup> Es konnte somit erfolgreich gezeigt werden, dass auch in amorphen organischen Materialien die Porengröße gesteuert werden kann und sich somit gezielt gewünschte Eigenschaften hinsichtlich Separation oder Gasspeicherung einstellen lassen.

Neben den COFs und den CTFs konnte auch eine weitere Klasse poröser organischer Gerüstverbindungen mit kristallinem Verhalten gefunden werden, die porösen aromatischen Netzwerke (PAFs).<sup>[107][108]</sup> Sie sind über die *Yamamoto*-Form der *Ullmann*-Kreuzkupplung zugänglich. Die Verbindung PAF-1, welche aus der Kreuzkupplung von Tetrakis(4-bromophenyl)methan resultiert, zeigt dabei eine BET-Oberfläche von 5640 m<sup>2</sup>/g und gehört somit zu den organischen Netzwerken der höchsten Porosität. Zudem zeigt sie ein teilweise kristallines Verhalten, welches auch bei den Silizium- und Germaniumanaloga (PAF-3 und PAF-4) nachgewiesen werden konnte.

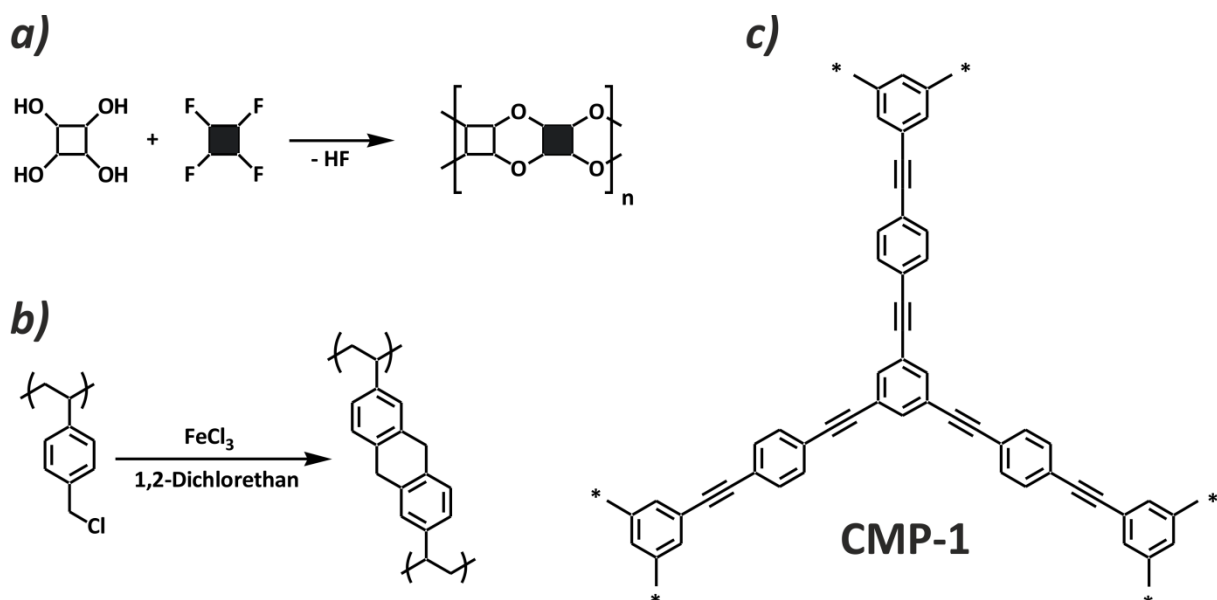
### ***Amorphe organische Gerüstverbindungen***

In die Klasse der amorphen organischen Gerüstverbindungen fällt eine Vielzahl poröser Polymerverbindungen, welche meist metallkatalysiert über bekannte Kupplungsreaktionen unterschiedlichster Art zugänglich sind. Im Folgenden sollen die Polymere intrinsischer Mikroporosität (PIMs), konjugierte mikroporöse Polymere (CMPs) sowie hochvernetzte Polymere (HCPs) und elementorganische Gerüstverbindungen (EOFs) näher erläutert werden.

Die PIMs, erstmals entwickelt von McKeown und Budd, stellen in der Hinsicht eine interessante Materialklasse dar, dass ihre Porosität nicht aus hochvernetzten Polymeren resultiert. Vielmehr ist hier eine ineffiziente Packung eindimensionaler Ketten die Ursache für die Porosität. PIMs gehen aus der Bildung von meist einem *ortho*-Dihydroxymonomer mit einem *ortho*-Dihalogenidmonomer unter Bildung von Dioxanringen hervor (Abb. 9a).<sup>[109][110][111]</sup> Die Edukte besitzen dabei eine gewisse Starrheit aufgrund gewinkelter Monomereinheiten, was eine dichte Packung der entstehenden Polymere verhindert und somit einen intermolekularen Porenraum schafft.<sup>[112]</sup> Dadurch ergibt sich ein wesentlicher Vorteil dieser Materialklasse - die Polymere sind löslich. Durch diese Eigenschaft lassen sich

die PIMs ganz anders verarbeiten als ihre hochvernetzten Materialkonkurrenten. So konnten beispielsweise dünne mikroporöse Membranen durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer derartigen Polymerlösung erzeugt werden, da die Porosität selbst nach Entfernung des Lösungsmittels erhalten bleibt.<sup>[113]</sup>

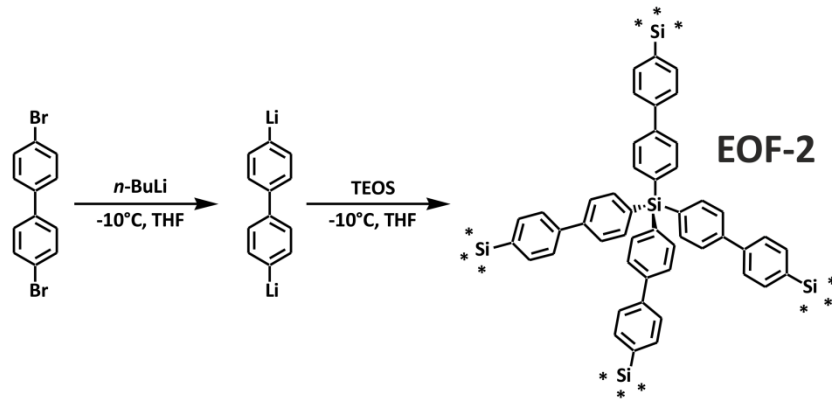
Zur Gruppe der HCPs gehören eine Menge verschiedener Verbindungen. Hochvernetzte Polymerketten, die eine gewisse Porosität zeigen, wurden bereits 1969 patentiert.<sup>[114]</sup> Das Syntheseprinzip der HCPs besteht teilweise darin, vorhandene vernetzte Polymere in geeigneten Lösungsmitteln quellen zu lassen und anschließend durch zusätzliche Quervernetzung ein starres, nicht kollabierendes und hochvernetztes Polymer zu erhalten. Einen bekannter Vertreter solcher Verbindungen stellen die *Davankov*-Harze dar, welche auf vernetzten Polystyrolen basieren.<sup>[115][116]</sup> Durch das Quellen eines solchen vernetzten Styrols in einem geeigneten Lösungsmittel kann die Quervernetzung durch eine *Friedel-Crafts*-Alkylierung stattfinden (Abb. 9b).<sup>[117][118][119]</sup> Im Gegensatz zur Alkylierung von vorvernetzten Polymeren besteht auch die Möglichkeit, hochvernetzte Polymere durch die *Friedel-Crafts*-Alkylierung von bifunktionellen Monomeren wie zum Beispiel 1,4-Bis(chlormethyl)benzol oder 4,4'-Bis(chlormethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP) zu erhalten.<sup>[120]</sup> Diese Materialien zeigen BET-Oberflächen von bis zu 1900 m<sup>2</sup>/g. Durch statistische Co-Kondensation von BCMBP mit nichtfunktionalisierten Fluoren-basierenden Monomeren konnten ebenfalls HCPs mit spezifischen Oberflächen von bis zu 1800 m<sup>2</sup>/g synthetisiert werden.<sup>[121]</sup>



**Abb. 9:** Schematische Darstellung der Reaktion zur Bildung von PIMs (a), *Friedel-Crafts*-Alkylierung eines Polystyrols zur Bildung eines hochvernetzten Polymers (b) sowie Darstellung des konjugierten Polymers CMP-1 (c).

Die CMPs können als eine Unterklasse der HCPs aufgefasst werden. Der Hauptunterschied besteht dabei darin, dass sich die CMPs durch ein konjugiertes Netzwerk auszeichnen, welches über aromatische Einheiten oder C-C-Mehrfachbindungen aufgebaut wird. Die ersten CMPs waren über eine Palladium katalysierte *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung zugänglich und wurden im Jahre 2007 vorgestellt.<sup>[122][123]</sup> Mit CMP-1 (Abb. 9c) konnte ein Material mit einer spezifischen Oberfläche von 834 m<sup>2</sup>/g synthetisiert werden. Obwohl die Verbindungen aufgrund irreversibler Bindungsbildung röntgenamorph sind, lässt sich dennoch eine gewisse Kontrolle über Porenvolumen oder spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Linkergröße erkennen.<sup>[124]</sup> Allerdings zeigte sich hier eher das Verhalten, dass mit steigender Größe der Linker die spezifischen Oberflächen sowie die Mikroporenvolumina sinken. Dieser Effekt kann zum einen mit der Flexibilität solcher amorphen Netzwerke und zum anderen mit der Tendenz zur Interpenetration der Netzwerke bei steigender Linkergröße erklärt werden. Neben der *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung können CMPs auch über alternative Kupplungsreaktionen, wie z.B. die *Suzuki*-Kupplung<sup>[125]</sup> oder die *Yamamoto*-Kupplung<sup>[126]</sup>, erhalten werden. Durch die *Suzuki*-Kupplung von Tertabromospirobifluoren mit einem Gemisch von Benzoldiboronsäure und Thiophendiboronsäure konnten CMPs mit spezifischen Oberflächen bis zu 870 m<sup>2</sup>/g erhalten werden. Durch die Variation des Thiophendiboronsäureanteils war es zusätzlich möglich, eine Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden der Netzwerke zu beobachten.<sup>[127]</sup> Die letzte Klasse der amorphen organischen Gerüstverbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, sind die EOFs. Sie wurden erstmals 2008 vorgestellt und können ebenfalls als eine Unterklasse der HCPs angesehen werden.<sup>[4]</sup> Das bisher bekannteste dieser Materialien ist EOF-2 (Abb. 10), welches durch die zweifache Lithiierung von 4,4'-Dibrombiphenyl und anschließende Reaktion mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugänglich ist. Die Dreidimensionalität entsteht dabei durch den vorgegebenen tetraedrischen Knoten der Siliziumquelle. EOF-2 zeigt eine spezifische Oberfläche von 1046 m<sup>2</sup>/g und zeichnet sich durch eine hohe Stabilität gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit aus. Ein wesentliches Merkmal der bisher bekannten EOF-Materialien ist auch deren Verhalten in der Wasserdampfphysisorption. Vor allem bei den alkylfunktionalisierten Polysilanen EOF-10 bis -14<sup>[128]</sup> findet im niederen Druckbereich keine Adsorption von Wasserdampf statt. Erst ab  $p/p_0 = 0,8$  ist ein leichter Anstieg der Isothermen erkennbar. Dies zeigt, dass sich diese Materialien durch einen stark hydrophoben Charakter auszeichnen. Die Porenfüllungsgrade für Wasser weisen dadurch auch lediglich Werte von 3 – 11 % auf. Ähnlich der CMPs sind einige EOFs auch über *Suzuki*-Kupplung zugänglich. EOF-6 beispielsweise ist durch die Palladium katalysierte Reaktion von Tetrakis-(4-bromphyl)methan und Phenyl-1,4-diboronsäure zugänglich und zeigt spezifische Oberflächen von bis zu 1380 m<sup>2</sup>/g.<sup>[129]</sup>

Durch die Substitution des Siliziums durch Zinn konnte gezeigt werden, dass auch mit geeigneten Metallpräkursoren EOF-Materialien hergestellt werden, welche neben den bereits genannten Eigenschaften auch Potential für katalytische Anwendungen zeigen.<sup>[130]</sup>



**Abb. 10:** Schematische Reaktion zur Darstellung des Polysilans EOF-2 aus 4,4'-Dibrombiphenyl und TEOS.

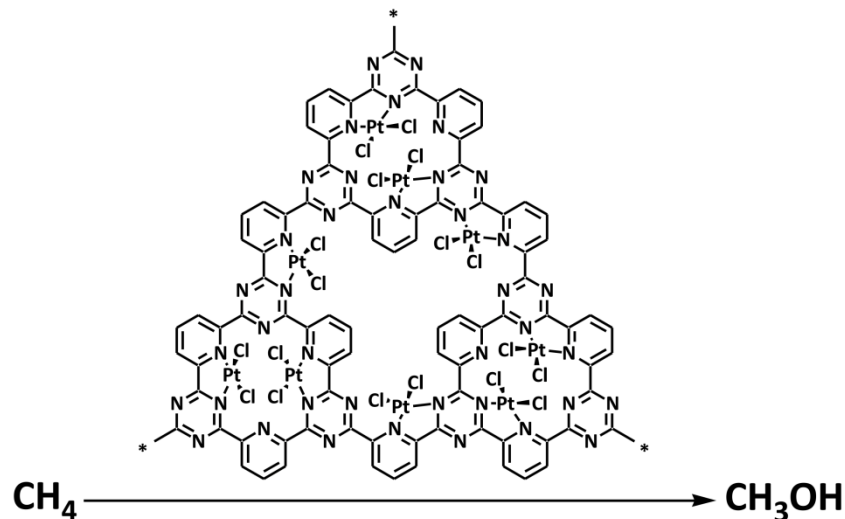
### 2.5.2 Poröse organische Gerüstverbindungen in der Katalyse

Neben den Anwendungsmöglichkeiten poröser Materialien für Gasspeicherung oder Separation gehört die heterogene Katalyse zu einem Forschungsgebiet von sehr großem Interesse. Der Vorteil gegenüber der homogenen Katalyse ist die einfache Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion ohne komplizierteren Aufarbeitungs- und Trennungsaufwand. Ein weiterer Vorteil kann die selektive (chemo-, regio- oder stereoselektive) Reaktionsführung in den Poren aufgrund ihrer definierten Größen oder dem Vorhandensein einer chiralen Information sein. Dies ist allerdings vorwiegend bei geordneten Systemen realisierbar und soll hier nicht im Vordergrund stehen.

Der Einsatz organischer Polymere in der heterogenen Katalyse ist prinzipiell nicht neu. Bereits vor einigen Jahren wurden makroporöse Harze oder Gele dafür genutzt.<sup>[131][132]</sup> Doch auch die im vorherigen Kapitel vorgestellten neueren nanoporösen organischen Gerüstverbindungen wurden mittlerweile erfolgreich hinsichtlich katalytischer Anwendung untersucht. Es konnte beispielsweise für die stickstoffhaltigen CTF-Netzwerke in einer Reihe von Reaktionen katalytische Aktivität nachgewiesen werden. Durch die Integration von Platin in ein solches CTF-Netzwerk war es möglich bei 215 °C und 40 bar Methan zu Methanol zu oxidieren (Abb. 11).<sup>[133]</sup> Die Reaktionszeiten dieser katalytischen Reaktion konnten mit denen des homogenen analogen Katalysators sehr gut mithalten, doch mit dem wesentlichen Vorteil, dass der heterogene Katalysator sehr viel einfacher vom

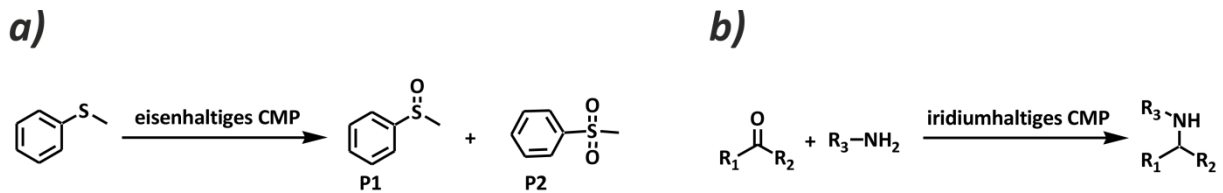


Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann. Durch die Integration von Palladium anstelle von Platin in dasselbe CTF-Netzwerk konnte die Oxidation von Glycerol erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[134]</sup>



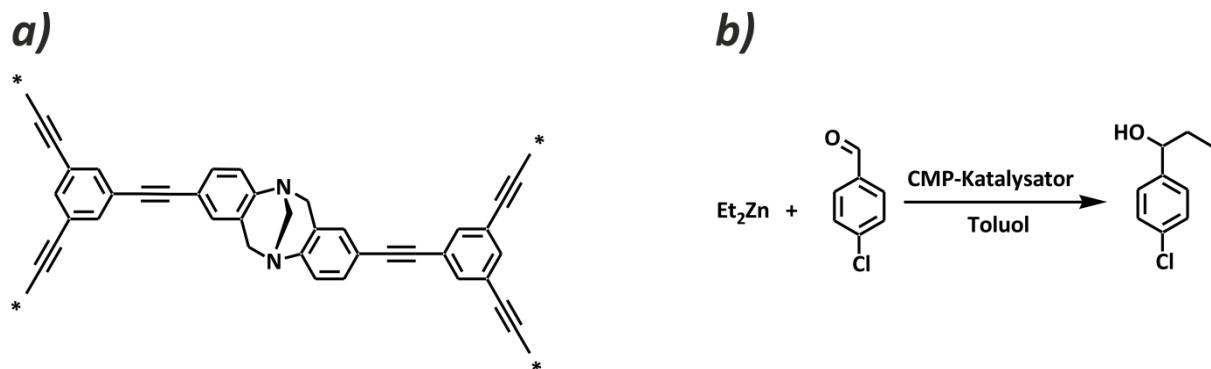
**Abb. 11:** Schematische Darstellung der Oxidation von Methan zu Methanol, katalysiert durch ein platinhaltiges CTF-Netzwerk.

Eine Vielzahl an Veröffentlichungen, in denen katalytische Anwendung angestrebt wurde, findet man im Bereich der konjugierten CMP-Materialien. Auch in diesen Materialien führte vor allem die Integration von metallhaltigen Spezies zum gewünschten Erfolg. Durch die Integration von Eisen in ein porphyrinhaltiges CMP-Netzwerk konnten sowohl die Epoxidierung verschiedener Olefine mit Luftsauerstoff als auch die Oxidation unterschiedlicher Sulfide mit jeweils sehr guten Produktselektivitäten von bis zu > 99 % P1 gegenüber P2 (Abb. 12a) erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[135][136]</sup> Neben den oxidativen Reaktionen konnten auch reduktive Katalysen mit metallbeladenen CMPs gezeigt werden. Durch das Einbringen von Iridium beispielsweise gelang die reduktive Aminierung verschiedener Substrate (Abb. 12b).<sup>[137]</sup> Neben den CMPs konnte durch Integration von Palladium Nanopartikeln in eine phosphorhaltige Gerüstverbindung ebenfalls katalytische Aktivität nachgewiesen werden. Mit diesem Material konnte eine *Suzuki*-Kreuzkupplung mit Produktausbeuten > 90 % erfolgreich katalysiert werden.<sup>[138]</sup>



**Abb. 12:** Schematische Darstellung der Oxidation von Sulfiden (a) sowie der reduktiven Aminierung (b), welche durch metallhaltige CMP-Netzwerke katalysiert werden.

Auch ohne die postsynthetische Integration von Metallen oder Metallsalzen in poröse organische Gerüstverbindungen gibt es einige Publikationen zu Materialien mit katalytischer Anwendung. Durch den Einbau einer *Träger*-Base als Netzwerkfragment in eine CMP-Gerüstverbindung konnte ein nanoporöses Material mit einer spezifischen Oberfläche von  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  synthetisiert werden (Abb. 13a).<sup>[139]</sup> Mit dieser Verbindung wurde die katalytische Aktivität am Beispiel der Addition von Diethylzink an 4-Chlorbenzaldehyd untersucht (Abb. 13b). Dabei konnten ähnliche Produktausbeuten wie mit dem homogenen Analogon der *Träger*-Base erzielt werden. Auch nach drei Katalysezyklen gab das *Träger*-Base-CMP noch das gleiche  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum wie das frische Polymer, sodass davon ausgegangen werden kann, dass dieses Material eine gute Eignung für katalytische Anwendungen dieser Art zeigt.



**Abb. 13:** Schematische Darstellung des CMP-Netzwerks, welches ein katalytisch aktives *Träger*-Base Fragment enthält (a) sowie die damit katalysierte Addition von Diethylzink an 4-Chlorbenzaldehyd (b).

Unter Verwendung der zinnhaltigen Gerüstverbindung EOF-3 wurde die katalytische Aktivität des Materials anhand der säurekatalysierten Addition von Trimethylsilylcyanid an Benzaldehyd getestet.<sup>[130]</sup> Auch hier konnte sowohl ein quantitativer Umsatz des Eduktes zum Additionsprodukt als auch ein heterogener Mechanismus der Reaktion beobachtet werden. Gerade heterogen katalysierende Zinnverbindungen sind von großem Interesse, da

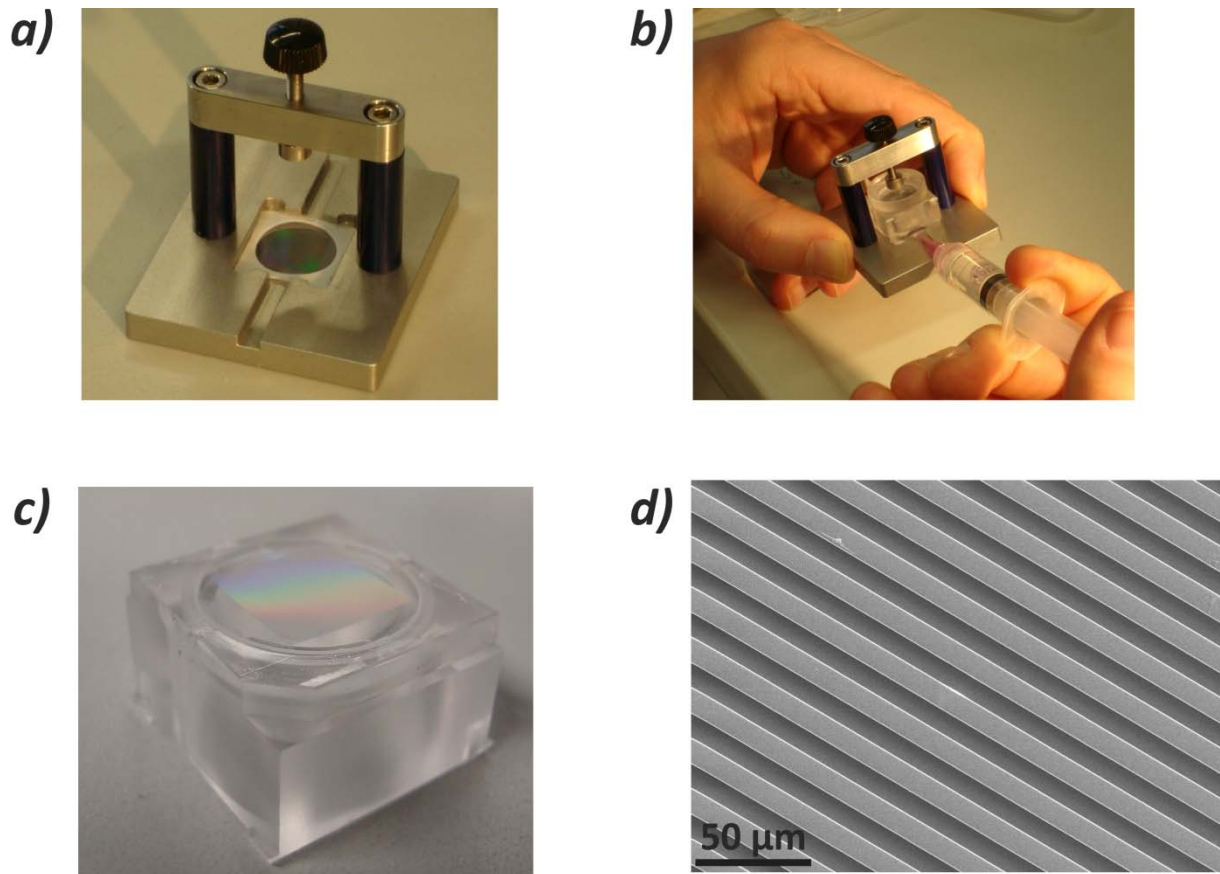
die homogenen Analoga in Form von Organozinnverbindungen meist sehr giftig sind und es somit einen noch wesentlicheren Vorteil bringt, den Katalysator gut abtrennen zu können. Sie könnten damit als potentieller Ersatz in der oleochemischen Industrie für viele Ver- und Umesterungsreaktionen dienen, in denen bis heute die homogenen und daher meist toxischen Zinnkatalysatoren eingesetzt werden.

### 3 Methoden und Experimentelles

#### 3.1 Angewandte Methoden

##### 3.1.1 Mikrokontaktdrucken

Das in der vorliegenden Arbeit angewandte Mikrokontaktdrucken erfolgte unter Verwendung von Stempelmembranen aus Polydimethylsiloxan (PDMS). PDMS ist ein Material, welches aufgrund seiner Verarbeitbarkeit, seiner Elastizität und seines Preises breite Anwendung im Bereich des Mikrokontaktdruckens ( $\mu\text{cp}$ ) und der Nanoimprintlithographie (NIL) gefunden hat. Die verwendeten Arbeitsstempel wurden zunächst selbst abgeformt. Abb. 14a zeigt eine solche Abformstation. Diese enthält in der Mitte einen Siliziummaster mit der entsprechenden Struktur, welche auf die PDMS-Membran übertragen werden soll sowie einen Abstandshalter aus Teflon. In diese wird dann der Stempelkörper, bestehend aus Polycarbonat, eingesetzt und mit einem Gemisch aus einem PDMS Sylgard 184 Elastomer und einem Quervernetzer (Platin katalysiert) im Massenverhältnis 9 : 1 über eine Spritze befüllt (Abb. 14b). Dabei ist zu beachten, dass die eingefüllte viskose Flüssigkeit vorher gut vermischt und frei von Blasen ist. Das Gemisch wird anschließend in der Station für eine Stunde bei 80 °C ausgehärtet. Nach dieser Zeit wird der Stempelkörper aus der Abformstation entfernt und man erhält den gewünschten transparenten Stempel, welcher eine strukturierte Fläche von 1 x 1 cm hat, mit der inversen Struktur bezogen auf den Siliziummaster (Abb. 14c). Eine entsprechende REM-Aufnahme einer solchen PDMS-Struktur mit 10  $\mu\text{m}$  breiten Linien sowie 10  $\mu\text{m}$  breiten Abständen dazwischen ist in Abb. 14d dargestellt.

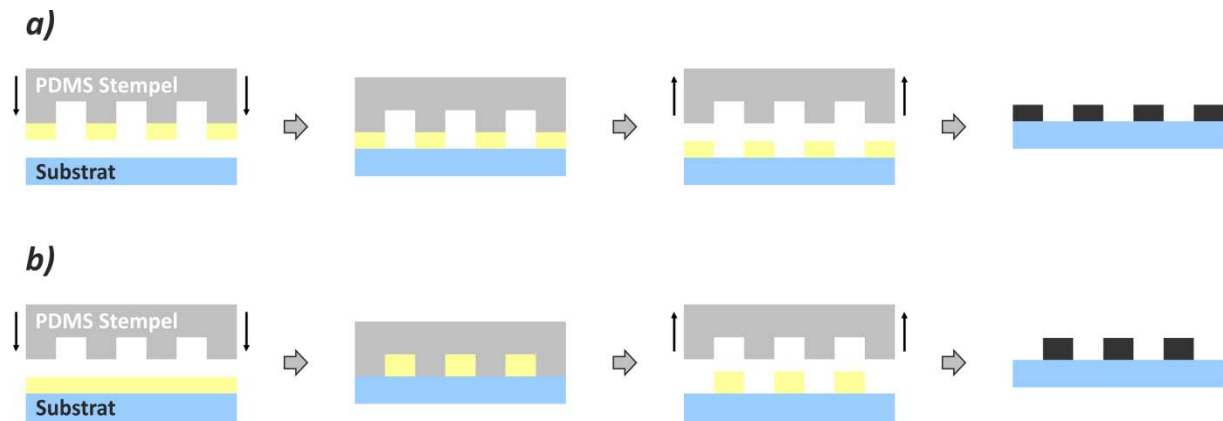


**Abb. 14:** Darstellung einer Abformstation (a), in welche das Elastomer PDMS mit Quervernetzer nach Einsetzen des Stempelkörpers eingespritzt wird (b) sowie der fertige Arbeitstempel nach dem Aushärten (c) mit der entsprechenden Strukturierung, welche mit REM nachgewiesen wurde (d).

Für den eigentlichen Druckprozess wird der Arbeitstempel in das Mikrokontaktdruckgerät eingesetzt, mit der Probe benetzt und durch pneumatisch gesteuertes Stempeln auf die Oberfläche gepresst. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Drucktechniken verwendet. Zum einen wurde auf das klassische  $\mu\text{cp}$  zurückgegriffen, zum anderen wurde ein alternativer Prozess nach dem sogenannten Verdrängungsmechanismus durchgeführt. Beide Konzepte sind schematisch in Abb. 15 dargestellt.

Beim klassischen  $\mu\text{cp}$  (Abb. 15a) wird zunächst der Arbeitstempel mit der entsprechenden Tinte benetzt, dann auf ein Substrat gedruckt und durch den vollständigen Übertrag der Struktur befindet sich diese dann nach dem Entfernen des Stempels auf dem Substrat. Anschließend kann die strukturierte Schicht durch geeignete Nachbehandlung durch UV-Bestrahlung oder Wärme in die gewünschte Verbindung umgewandelt werden. Im Gegensatz dazu wird beim alternativen Verdrängungsmechanismus zunächst eine kompakte Dünnschicht der Tinte auf ein Substrat aufgetragen (Abb. 15b). Dies kann beispielsweise über Tauch- oder Rotationsbeschichtung erfolgen. Anschließend wird der Arbeitstempel in diese Dünnschicht hinein gedrückt und es erfolgt eine Verdrängung der Tinte an den

erhöhten Stellen des Stempels, sodass man nach Entfernung die inverse Struktur bezogen auf die des Stempels enthält. Analog zum  $\mu\text{cp}$  kann das strukturierte Substrat abschließend noch durch geeignete Nachbehandlung in die gewünschte Verbindung umgewandelt werden.



**Abb. 15:** Schematische Darstellung der beiden Druckprozesse  $\mu\text{cp}$  (a) und Verdrängungsmechanismus (b), wobei der Arbeitsstempel in grau, das Substrat in hellblau, die Tinte in gelb und nach entsprechender Nachbehandlung in schwarz dargestellt ist.

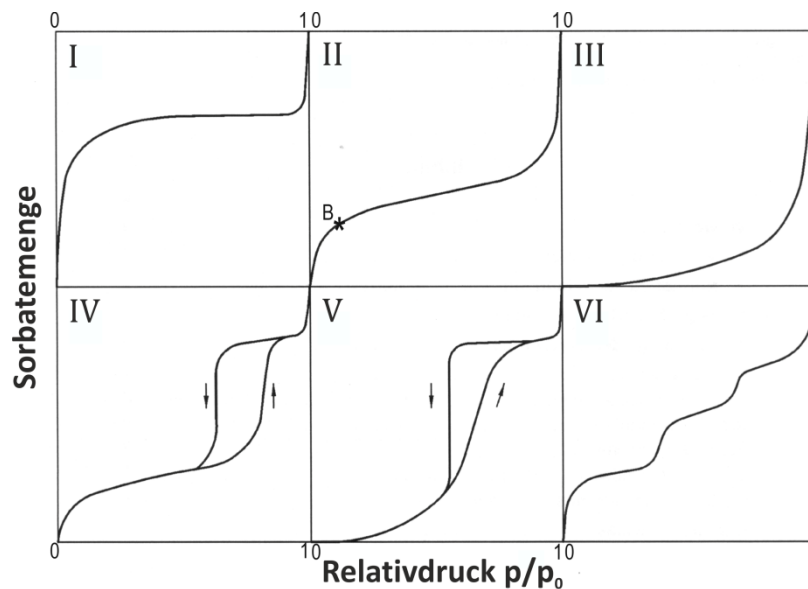
Die Ergebnisse beider Druckprozesse sind systemabhängig, sodass nicht bei jeder Tinte die gleichen Standarddruckbedingungen eingestellt werden können. Für die gewünschten Ergebnisse spielen Viskosität der Tinte, Benetzbarkeit auf dem Substrat, Flüchtigkeit des Lösungsmittels, Ballondruck des Arbeitsstempels und die Temperatur eine große Rolle, sodass der Druckprozess für jedes System einzeln optimiert werden muss und eine präzise Arbeitsweise unter sauberen Umgebungsbedingungen erforderlich ist.

### 3.1.2 Physisorption

#### *Stickstoffphysisorption an porösen Polymeren*

Die Stickstoffphysisorption bei 77 K ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung von porösen Materialien hinsichtlich spezifischer Oberfläche, Porengrößenverteilung sowie Porenvolumen. Dabei werden vorrangig volumetrische Messmethoden verwendet, bei denen man das zuvor aktivierte Material (Adsorbens) auf 77 K abkühlt und ein definiertes Volumen Stickstoff zudosiert. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes von Adsorption und Desorption wird der Druck im Probenraum bzw. das adsorbierte Volumen bestimmt. Diese Abhängigkeit des adsorbierten Volumens, welches in das Volumen bei

Normalbedingungen (STP) umgerechnet wird, vom Druck in der Messzelle bei einer festgelegten Temperatur wird schließlich als Adsorptionsisotherme aufgetragen. Die Formen dieser Isothermen sind stark abhängig von Porengröße und –geometrie sowie den Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen und werden daher nach IUPAC in verschiedene Typen unterteilt (Abb. 16).<sup>[140]</sup> Die gängigsten Isothermenverläufe sind dabei die Typ-I, Typ-II sowie die Typ-IV Isotherme. Während die Typ-I Isotherme, welche sich durch ein Erreichen des Plateaus bei niedrigen Relativdrücken auszeichnet, für rein mikroporöse Materialien typisch ist, ist die Typ-II Isotherme eher charakteristisch für makroporöse oder unporöse nanoskalige Materialien. Die Typ-IV Isotherme mit der Ausbildung einer Hysterese ist hingegen auf mesoporöse Materialien zurückzuführen. Hierbei unterscheidet man zusätzlich vier verschiedene Hysteresetypen, auf die hier allerdings nicht weiter eingegangen werden soll.<sup>[140]</sup>



**Abb. 16:** Einstufung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC-Klassifizierung.<sup>[140]</sup>

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens sowie für die Auswertung der Porenradienverteilung gibt es jeweils verschiedene Modelle, welche abhängig von den ablaufenden Adsorptionsprozessen oder der Textur des Materials ihre Gültigkeit haben.

Die spezifischen Oberflächen der in dieser Arbeit synthetisierten Materialien wurden nach der von Brunauer, Emmet und Teller (BET) aufgestellten Gleichung ermittelt. Die BET-Theorie beschreibt mathematisch eine Mehrschichtenadsorption der adsorbierten Gasmoleküle an den Feststoffoberflächen. Dabei wird die erste Schicht des Adsorptivs

stärker gebunden als alle weiter folgenden Schichten. Es ergibt sich in linearisierter Form unter der Bedingung unendlicher Anzahl an Adsorbatschichten folgender Zusammenhang (Gl. 1), wobei  $p$  der Gleichgewichtsdruck,  $p_0$  der Sättigungsdampfdruck,  $V_{ads}$  das Gesamtvolumen an adsorbiertem Gas [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ],  $V_{mono}$  das Volumen der Monolage des adsorbierten Gases [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] sowie  $C$  die Adsorptionskonstante als Maß für die Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung bedeuten.

$$\frac{p}{(p_0-p)V_{ads}} = \frac{1}{C \cdot V_{mono}} + \frac{C-1}{C \cdot V_{mono}} \frac{p}{p_0} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist durch eine Vielzahl an Parametern auf bestimmte Bereiche einer Isotherme beschränkt. Zur Auswertung wird die Isotherme in BET-Form, d.h.  $p/V_{ads}(p_0-p)$  gegen  $p/p_0$  aufgetragen und der lineare Bereich, welcher sich bei den synthetisierten Materialien in einem Partialdruckbereich zwischen 0,05 und 0,15 befand, gewählt. Der Anstieg der Geraden bzw. der Schnittpunkt mit der Ordinate dient der Berechnung der Monolagenkapazität  $V_{mono}$  und der Konstante  $C$ . Daraus kann schließlich die spezifische Oberfläche nach Gl. 2 mit den Parametern  $S_g$  für die spezifische Oberfläche,  $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$  für den Oberflächenbedarf eines adsorbierten Stickstoffmoleküls,  $N_a$  und  $V_{mol}$  für die Avogadro Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) sowie das ideale Gasvolumen unter Normalbedingungen ( $2,241 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) und  $m_{probe}$  für die Masse des eingewogenen Materials.

$$S_g = \frac{N_a \cdot V_{mono} \cdot \sigma_{N_2}}{V_{mol} \cdot m_{probe}} \quad \text{Gl. 2}$$

Das spezifische Porenvolumen, welches das Volumen des freien Raumes bezogen auf die Masse des Adsorbens bezeichnet, wurde als totales Porenvolumen nach *Gurvich* bei einem Relativdruck von 0,95 unter Angabe der maximalen Porengröße ermittelt. Der Wert bezieht sich dabei nur auf das zugängliche Volumen und geschlossene Poren bleiben unberücksichtigt. Es wird die adsorbierte Menge des Gases in das entsprechende Volumen der kondensierten Phase umgerechnet, was bei vollständiger Füllung der Poren dem tatsächlichen Porenvolumen entsprechen sollte.

Die Ermittlung der Porenradienverteilung erfolgte nach der DFT-Methode, welche als mikroskopische Methode auf der Grundlage statistischer Mechanik entwickelt wurde, bei der intermolekulare bzw. Fest-Fluid-Wechselwirkungen auf molekularer Ebene berücksichtigt werden.<sup>[141][142]</sup> Der Zusammenhang dieser mikroskopischen Methoden und



der experimentell gemessenen Physisorptionsisothermen kann durch folgende Integralgleichung (GAI: *General Adsorption Isotherm*) dargestellt werden.

$$N(p/p_0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(p/p_0, W) f(W) d(W) \quad \text{Gl. 3}$$

Dabei sind  $N(p/p_0)$  die experimentellen Physisorptionsdaten,  $W$  die Porengröße,  $N(p/p_0, W)$  die theoretische Isotherme mit definierter Porengröße und  $f(W)$  die entsprechende Porengrößenverteilungsfunktion. Dabei wird in der GAI-Gleichung angenommen, dass sich die Porengrößenverteilung einer gemessenen Adsorptionsisotherme aus einer Verteilungsfunktion von definierten Porengrößen in einem bestimmten Porengrößenbereich zusammensetzt. Für die synthetisierten Materialien wurde das QSDFT-Modell basierend auf der Adsorption von Stickstoff auf Kohlenstoff mit Schlitzporen für die Berechnung der Porenradienverteilung verwendet.

Im Allgemeinen weisen die porösen Polymere einige zusätzliche Besonderheiten in ihrem Adsorptionsverhalten auf.<sup>[143]</sup> Ein Großteil der Verbindungen zeigt eine ausgeprägte Hysterese über fast den gesamten Adsorptions- / Desorptionsverlauf, welche gerade bei den ungeordneten Polymeren auf eine Art Flexibilität des Netzwerkes zurückzuführen ist. Ist das vorhandene freie Volumen einer solchen Verbindung vollständig mit dem Adsorbat gefüllt und der Druck steigt weiter, wird angenommen, dass das Adsorbat mit seinem flüssigkeitsähnlichen Zustand zu einer Quellung der Verbindung führt. Dadurch steigt die Gesamtmenge des Adsorbats mit zunehmendem Druck weiter an und der Porenraum, welcher aufgrund zu hoher Flexibilität im kollabierten Zustand vorliegt, wird geöffnet. Diese Theorie konnte unter Verwendung der Kleinwinkelröntgenstreuung belegt werden.<sup>[144][145]</sup>

Aufgrund der angesprochenen Besonderheiten der porösen Polymere sollten die herkömmlichen Modelle zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung kritisch betrachtet werden. Durch die Möglichkeit des Quellens kann es zur Veränderung der inneren Oberfläche kommen, was die Auswertung der spezifischen Oberfläche nach BET und ihren Gültigkeitsbereich fraglich macht. Auch die Methoden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, sind nur beschränkt anwendbar. Diese Modelle gehen von starren Porensystemen aus, die eine definierte Porengeometrie aufweisen. Die porösen Polymere zeigen dagegen flexible Porenstrukturen, die in Form und Größe auch variabel sind. Man sollte daher nur Materialien mit ähnlichem Verhalten miteinander vergleichen. Zusätzlich ist in diesem Bereich die Entwicklung neuer Modelle für die Charakterisierung dieser speziellen Porensysteme essentiell für die Weiterentwicklung der porösen Polymere.

### **Wasserdampfadsorption**

Die Wasserdampfadsorption stellt eine ergänzende Methode zur Stickstoffphysisorption für die Charakterisierung poröser Materialien dar. Im Gegensatz zu Stickstoff (3,64 Å) ist der kinetische Durchmesser von Wasser mit 2,65 Å wesentlich kleiner, sodass prinzipiell kleinere Poren zugänglich sind. Allerdings ist Wasser auch sehr viel polarer als das Inertgas Stickstoff, wodurch gerade bei unpolaren Oberflächen, wie sie die porösen Polymere meist haben, sehr unterschiedliche Isothermenverläufe resultieren. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit der inneren Oberfläche findet die Adsorption zunächst lediglich an Defektstellen statt, welche eine höhere Polarität aufweisen. Die dort adsorbierten Wassermoleküle dienen dann als Keime für die weitere Adsorption über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bis hin zu Wasserclustern, die sich in der Mitte der Pore vereinigen. Dadurch wird der an den unpolaren Teil der Oberfläche angrenzenden Porenraum nicht benetzt, was zur Folge haben kann, dass das ermittelte totale Porenvolumen aus der Wasserdampfphysisorption geringer als das aus der Stickstoffphysisorption ist. Diesen eben beschriebenen Effekt bezeichnet man in der Literatur auch als „*Bridging*“-Effekt, da sich Wassermolekülbrücken über den unpolaren Bereich der Oberfläche ausbilden.<sup>[146][147]</sup>

Dieser Effekt kann für eine quantitative Bestimmung des sogenannten Porenfüllungsgrades (PFG) (Gl. 4) genutzt werden, welcher zur Charakterisierung der Oberflächenpolarität von Materialien mit vergleichbarer Porengeometrie dienen kann. Ein sehr geringer PFG weist demzufolge auf eine stark unpolare Oberfläche hin. Bei der Bestimmung des PFG sollte immer der Relativdruck angegeben werden, bei dem die Porenvolumina bestimmt wurden.

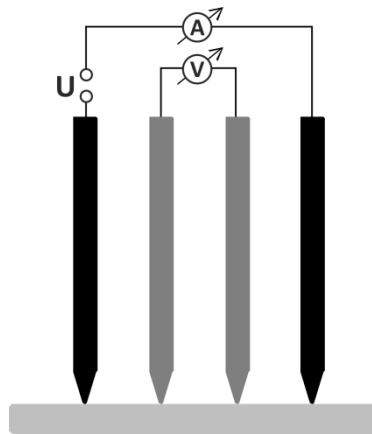
$$PFG = \frac{V_{total}(H_2O)}{V_{total}(N_2)} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 4}$$

#### **3.1.3 Bestimmung des Flächenwiderstandes mittels Vier-Punkt-Methode**

Zur Messung von Flächenwiderständen an dünnen Schichten wird standardmäßig die 4-Punkt-Methode angewandt. Der Messaufbau besteht aus vier Messspitzen, welche in einem genau definierten Abstand zueinander die Probenoberfläche berühren (Abb. 17). Dabei wird über die beiden äußeren Spitzen ein konstanter Stromfluss eingestellt. Gemessen wird dann das Potential und somit der Spannungsabfall zwischen den inneren Spitzen in einem unabhängigen Stromkreislauf. Der eigentliche Flächenwiderstand ergibt sich dann aus Gl. 5.<sup>[148]</sup>

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \quad \text{Gl. 5}$$

Um eine rein materialspezifische Größe, wie den spezifischen elektrischen Widerstand, zu erhalten, muss der Flächenwiderstand noch mit der Schichtdicke der Proben multipliziert werden. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich an kompakten Schichten angewandt. Bei den strukturierten Schichten ist die Vier-Punkt-Methode so nicht sinnvoll anwendbar, da die Messspitzen größer sind als die einzelnen Strukturbreiten und zudem der Messaufbau gerade bei Linienstrukturen, welche nicht miteinander verbunden sind, nicht gültig ist. Für diese Schichten wurden die jeweils gegenüberliegenden Probenseiten mit Silberleitlack kontaktiert und der Widerstand dazwischen mittels Zwei-Punkt-Multimeter gemessen.



**Abb. 17:** Schematisch dargestellter Messaufbau der Vier-Punkt-Methode.

## 3.2 Synthesevorschriften

### 3.2.1 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	bezogen von	Reinheit
Antimon(III)-chlorid	Sigma Aldrich	99+ %
Benzaldehyd	Acros Organics	jeweils frisch destilliert
Bismut(III)-chlorid	Acros Organics	2x sublimiert
<i>tert</i> -Butylamin	Sigma Aldrich	99,5 %
<i>n</i> -Butyllithium	Sigma Aldrich	2,5 M in <i>n</i> -Hexan
4-Chlorbutyrylchlorid	Sigma Aldrich	99 %
Cyclohexanon	Sigma Aldrich	99,8 %
4,4'-Dibrombiphenyl	Acros Organics	99 %
<i>DL</i> -1,2-Isopropylidenglycerol	Sigma Aldrich	98 %
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Sigma Aldrich	99,99 %
Kieselgel (Korngröße 60-200 $\mu\text{m}$ )	Sigma Aldrich	k.A.
Laromer PE	BASF	< 95 %
Lucirin TPO-L	BASF	< 95 %
LuxPrint 8150B	Dupont	k.A.
Magnesiumsulfat wasserfrei	Grüssing	99 %
Natriumcarbonat ( $\cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )	Grüssing	99 %
Natriumchlorid	Merck	k.A.
Natriumhydrogencarbonat	Grüssing	99 %
Palladiumchlorid	Alfa Aesar	99,9 %
Phosphor(III)-chlorid	Sigma Aldrich	99,999 %
Pyridin-3-carbonsäure	Sigma Aldrich	$\geq 98$ %
2-Pyrrolidon	Sigma Aldrich	99 %
Silberleidlack	Alfa Aesar	k.A.
Silbernitrat	Grüssing / Sigma Aldrich	99,5 %
Sylgard 184 (PDMS)	Dow Corning	k.A.
Sylgard 184 (Quervernetzer)	Dow Corning	k.A.
Thionylchlorid	Sigma Aldrich	99 %
Triethylamin	Acros Organics	getrocknet über $\text{CaH}_2$
Trimethylsilylcyaniid (TMSCN)	ABCR / Acros Organics	98 %
„Wilkinson“ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	Sigma Aldrich	k.A.
Chloroform	Biesterfeld	p.A.
Dichlormethan	Roth / Sigma Aldrich	SPS-getrocknet

Diethylether	VWR	99 %
Dimethylsulfoxid	ProLabo	zur Synthese
Essigsäureethylester	Biesterfeld / Fisher Scientific	chem. rein
Ethanol abs.	VWR	99,9 %
<i>n</i> -Heptan	Applichem	über Na/Benzophenon destilliert
<i>n</i> -Hexadecan	Fluka	über Na/Benzophenon destilliert
<i>n</i> -Octan	VEB Apolda	über Na/Benzophenon destilliert
<i>iso</i> -Propanol	Fisher Scientific, Berkel, VWR	99,8 %
Salzsäure	Merck / BASF	37 % p.A.
Schwefelsäure	BASF	96 %
Tetrahydrofuran	VWR	SPS-getrocknet
Wasserstoffperoxid	Sigma Aldrich	35 %
Argon	Air Liquide	99,996 %
Stickstoff	Air Liquide	99,999 %

### 3.2.2 Synthese des Komplexes $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ (Pyl = 2-Pyrrolidon) und dessen Umwandlung in elementares Silber

Für die Synthese des Komplexes wurden 0,34 g (2 mmol) Silbernitrat in 1 ml entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,34 g (4 mmol) 2-Pyrrolidon. Um eine Zersetzung an Licht zu vermeiden, wurde die Komplexlösung im Dunkeln belassen, bis durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels farblose, nadelförmige Kristalle entstanden waren. Diese wurden im Anschluss röntgenographisch am Einkristall sowie als Pulver untersucht.

Die Untersuchung der Reduktion zu elementarem Silber erfolgte anhand dünner Schichten auf Glassubstraten (Natriumsilikatglas). Um eine gute Benetzung auf Glas zu gewährleisten, wurden die verwendeten Objektträger zunächst durch eine 15-minütige Behandlung in einer ethanolischen Lösung im Ultraschallbad gereinigt und anschließend durch Einlegen in Piranha-Lösung (1 Teil  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %-ig), 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure) hydrophilisiert. Direkt vor der Beschichtung wurden die Objektträger aus der Piranha-Lösung entnommen, mit MilliQ Wasser gespült und vorsichtig in einem geringen Stickstoffstrom getrocknet.

Für die Beschichtung wurden 0,8 M ethanolische Lösungen des Komplexes mit einem geringen Anteil Wasser hergestellt. Dazu wurden 0,68 g (4 mmol) Silbernitrat und 0,68 g (8 mmol) 2-Pyrrolidon in einem 5:0,2 Ethanol:Wasser Gemisch gelöst. Die vorbehandelten Glassubstrate wurden durch Verwendung eines Tauchbeschichtungsautomaten in die Lösung eingetaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit von 6,5 mm/s wieder herausgezogen.

Man erhielt somit eine dünne Schicht des Silberkomplexes auf einem Substrat, welche im Anschluss in einer UV-Box photoreduziert wurde. Die Schicht zeigte nach der UV-Bestrahlung eine bräunliche bis graue Farbe, welche sich durch eine zusätzliche 60-minütige Temperaturbehandlung bei 250 °C (Heizrate 5 K/min) in glänzend silbergrau umwandelte.

### 3.2.3 Herstellung strukturierter Silberschichten mit dem Komplex $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$

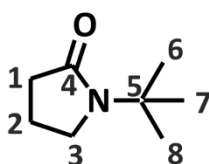
Die Herstellung der strukturierten Schichten erfolgte unter Verwendung des klassischen  $\mu\text{cp}$  sowie nach dem Verdrängungsmechanismus. Für beide Verfahren wurden zunächst 0,8 molare Lösungen des silberhaltigen Komplexes in einem 5:0,2 Ethanol:Wasser Gemisch hergestellt. Da der Komplex während der Druckprozesse teilweise zu schnell auskristallisierte, wurden der Lösung zusätzlich 0,07 g 1-(*tert*-Butyl)pyrrolidin-2-on (10 Gew-% bezogen auf 2-Pyrrolidon) als Kristallisationsinhibitor zugegeben.

Für das  $\mu\text{cp}$  wurde der PDMS-Stempel mit der Komplexlösung benetzt und dann bei Raumtemperatur auf ein vorbehandeltes Glassubstrat gedruckt. Anschließend wurde das bedruckte Substrat analog den kompakten Schichten für 20 min in der UV-Box reduziert und 60 min bei 250 °C nachbehandelt. Für den Verdrängungsmechanismus wurden zunächst kompakte Komplexfilme mittels Tauchbeschichtung (Geschwindigkeit 6,5 mm/s) hergestellt. Anschließend wurde mit dem PDMS-Stempel bei Raumtemperatur in diese Komplexschicht hineingedruckt. Die Umwandlung zu elementarem Silber erfolgte ebenfalls analog den kompakten Schichten.

### 3.2.4 Synthese von 1-(*tert*-Butyl)pyrrolidin-2-on

Zunächst wurden 40 ml trockenes THF, 7,0 g (69 mmol) Triethylamin sowie 5,04 g (69 mmol) *tert*-Butylamin in einem mit Argon geflutetem Kolben gefüllt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame Zugabe von 9,7 g (69 mmol) 4-Chlorbutyrylchlorid unter starkem Rühren, wodurch sich ein Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch rührte weitere zwei Stunden bei 0 °C. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml THF gewaschen und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wurde in 90 ml Essigsäureethylester gelöst, in einen Scheidetrichter überführt und mit 10 ml Salzsäure (1 M) sowie zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt.

Das erhaltene *N-tert*-Butyl-4-chlorbutanamid (11,19 g, 63 mmol) wurde in 20 ml THF gelöst und bei 0 °C unter starkem Rühren langsam zu einer Lösung von 7,1 g (63 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml THF getropft. Nach zweistündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei 0 °C wurde dieses in einen Scheidetrichter überführt, mit 100 ml Essigsäureethylester verdünnt und zweimal mit je 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde ebenfalls über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels konnte das Rohprodukt isoliert werden. Dieses wurde zur Reinigung im Vakuum (14 mbar) bei 75 °C destilliert und man erhielt das Produkt als eine farblose Flüssigkeit. Die gewonnenen <sup>1</sup>H-NMR Daten stimmen mit den Werten aus der Literatur überein.<sup>[149]</sup>



Ausbeute: 6,2 g (44 mmol, 64 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,36 (9 H, H-6,H-7,H-8); 1,88 (2 H, H-2); 2,31 (2 H, H-1); 3,42 (2 H, H-3).

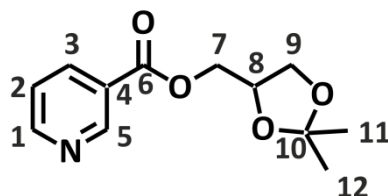
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 17,92 (C-2); 27,67 (C-6/-7/-8); 33,15 (C-1); 45,90 (C-3); 53,81 (C-5); 175,52 (C-4).

### 3.2.5 Herstellung eines Elektrolumineszenzbauteils

Für die Herstellung des EL-Bauteils wurden zunächst 0,85 g Laromer PE und 0,15 g des Leuchstoffes von *DuPont* sowie 0,1 Gew-% Lucirin TPO-L als Photoinitiator gründlich miteinander zu einer Paste vermischt. Als Abstandshalter zwischen den Elektroden diente doppelseitiges Klebeband (Dicke ca. 100 – 150 µm), welches auf den Objektträger mit einer Aussparung in Größe der strukturierten Schicht zurechtgeschnitten wurde. In diese Aussparung wurde die erhaltene Leuchtpaste gegeben und die zweite Elektrode wurde nach Entfernen des Schutzstreifens vom Klebeband aufgeklebt. Die Konstruktion wurde dann mit zwei Klemmen befestigt und für 10 min in der UV-Box behandelt um die Leuchtpaste auszuhärten. Anschließend wurde die Elektrolumineszenz am Fluoreszenzspektrometer untersucht.

### 3.2.6 Synthese von (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnicotinat

Die Synthese des (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnicotinats (DioxoNik) erfolgte in zwei Stufen ausgehend von der kommerziell erhältlichen Pyridin-3-carbonsäure. Zunächst erfolgte die Bildung des entsprechenden Säurechlorids, indem 1,23 g (10 mmol) Pyridin-3-carbonsäure mit 5 ml (68,5 mmol) Thionylchlorid bei 90 °C für 6 h unter Rückfluss gekocht wurden. Das Thionylchlorid diente in dem Fall gleichzeitig als Lösungsmittel und Reagenz. Der Reaktion bedingt entstehende HCl wurde in gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Thionylchlorid entfernt und das Säurechlorid als Rohprodukt in der zweiten Reaktionsstufe eingesetzt. Dazu wurde es unter Argon in 10 ml trockenem DCM dispergiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgte die tropfenweise Zugabe von 1,4 ml (10 mmol) Triethylamin und anschließend die Zugabe von 1,32 g (10 mmol) *DL*-1,2-Isopropylidenglycerol. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 15 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wurde das Gemisch vorsichtig mit Wasser/NaHCO<sub>3</sub> im Scheidetrichter gewaschen, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung der bräunlichen, öligen Flüssigkeit erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Diethyläther und einem 5:1 Essigsäureethylester:Pentan Gemisch als Transportphase. Das Produkt konnte schließlich als gelbes Öl isoliert werden. Die gemessenen NMR-Spektren stimmen mit den in der Literatur publizierten überein.<sup>[150]</sup>



Ausbeute: 1,92 g (8,1 mmol, 81 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,37/1,44 (2x3 H, H-11, H-12); 3,85/4,14 (2x1 H, H-9); 4,35-4,47 (3 H, H-7, H-8); 7,41 (1 H, H-2); 8,32 (1 H, H-3); 8,78 (1 H, H-1/H-5); 9,23 (1 H, H-5/H-1).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 25,27/26,70 (C-11, C-12); 65,48/66,20 (C-7, C-9); 73,44 (C-8); 109,96 (C-10); 123,43 (C-2); 125,83 (C-4); 137,46 (C-3); 150,65 (C-1/C-5); 153,25 (C-5/C-1); 164,86 (C-6).



### 3.2.7 Synthese des Silberkomplexes $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ und dessen Umwandlung in elementares Silber

Für die Herstellung des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  wurden 0,17 g (1 mmol) Silbernitrat und 0,475 g (2 mmol) DioxoNik zu 2 ml Ethanol gegeben. Das Lösen der beiden Komponenten in Ethanol konnte mittels 30 minütiger Behandlung im Ultraschallbad realisiert werden. Um eine Zersetzung an Licht zu vermeiden, wurde die Komplexlösung im Dunkeln belassen. Nach wenigen Stunden fielen im Reaktionsgefäß farblose, nadelförmige Kristalle aus. Diese wurden im Anschluss röntgenographisch am Einkristall- sowie am Pulverdiffraktometer untersucht.

Analog dem Komplex  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$  erfolgte die Untersuchung der Reduktion zu elementarem Silber anhand dünner Schichten auf Glassubstraten (Natriumsilikatglas), welche ebenfalls mit Piranha Lösung hydrophilisiert und direkt vor der Beschichtung mit MilliQ Wasser gereinigt wurden. Die Tauchbeschichtung erfolgte aus den rein ethanolischen Lösungen, wobei eine Konzentration von 0,67 mol/l eingestellt wurde. Der dünne Film des Komplexes auf dem Substrat wurde in der UV-Box photoreduziert, wodurch die Schicht ihre Farbe von farblos zu braun änderte. Durch die abschließende Temperaturbehandlung für 60 min bei 250 °C (Heizrate 5 K/min) bildete sich ein glänzender, silbergrauer Film.

### 3.2.8 Herstellung strukturierter Silberschichten mit dem Komplex $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$

Es wurden zunächst 0,67 molare ethanolische Lösungen des Komplexes hergestellt. Für das  $\mu\text{cp}$  wurde der PDMS-Stempel mit der Komplexlösung benetzt und anschließend bei Raumtemperatur auf ein vorbehandeltes Glassubstrat gedruckt. Für den Verdrängungsmechanismus wurden zunächst kompakte Schichten mittels Tauchbeschichtung (Geschwindigkeit 6,5 mm/s) hergestellt, in die dann der PDMS-Stempel bei Raumtemperatur hineingedruckt wurde. Die strukturierten Substrate wurden dann jeweils 40 min in der UV-Box reduziert und abschließend bei 250 °C (Heizrate 5 K/min) nachbehandelt.

Zudem wurde für die Strukturierung mittels Verdrängungsmechanismus das Lösungsmittelgemisch geändert, in dem der ethanolischen Komplexlösung 5 Gew-% Wasser bzw. 5 Gew-% DL-1,2-Isopropylidenglycerol zugesetzt wurden. Der Druckprozess sowie die Umwandlung zu elementarem Silber erfolgten analog den rein ethanolischen Lösungen.

### 3.2.9 Synthese der Verbindungen EOF-4, EOF-5 und EOF-17

Die Reaktionen wurden unter Argon in ausgeheizten Schlenkcolben durchgeführt. Zunächst wurden 0,78 g (2,5 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl in 50 ml trockenem THF gelöst. Nachdem die Lösung auf -10 °C abgekühlt wurde, erfolgte die tropfenweise Zugabe von 2,0 ml (5,0 mmol, 2,5 M) *n*-Butyllithium, wobei sich ein weiß-gelblicher Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch rührte weitere 30 min bei -10 °C bevor bei selbiger Temperatur das entsprechende Chlorid (Tab. 3) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgesaugt, zweimal mit THF gewaschen und über Nacht in einer Soxhletapparatur mit Ethanol gereinigt. Die Trocknung der Produkte erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen wurden die Materialien konventionell im Vakuum bei 80 °C getrocknet, zum anderen wurde die Trocknung mit überkritischem CO<sub>2</sub> durchgeführt.

**Tab. 3:** Übersicht der eingesetzten Mengen an Elementchlorid der Verbindungen EOF-4, -5 und -17.

	EOF-4	EOF-5	EOF-17
Quelle	SbCl <sub>3</sub> (gelöst in 5 ml THF)	BiCl <sub>3</sub> (gelöst in 5 ml THF)	PCl <sub>3</sub>
eingesetzte Menge	0,39 g (1,7 mmol)	0,54 g (1,7 mmol)	0,15 ml (1,7 mmol)

### 3.2.10 Infiltration von Übergangsmetallen in EOF-17

Für die Beladung des Phosphor-EOFs mit Palladium wurden zunächst 200 mg (0,39 mmol) EOF-17 in 10 ml trockenem DMSO unter Argon suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 5 mol-% (3,4 mg, 0,02 mmol), 25 mol-% (17,1 mg; 0,1 mmol) bzw. 50 mol-% (34 mg, 0,19 mmol) Palladiumchlorid, ebenfalls in 10 ml DMSO gelöst, und die Suspension rührte über Nacht bei 25 °C. Das infiltrierte Material wurde unter Schutzgas abfiltriert, mit DMSO und Diethylether gewaschen sowie im Anschluss mit Ethanol ausgetauscht. Hierfür wurde die Suspension erneut über Nacht in Ethanol gerührt. Das Produkt wurde abgesaugt und im Vakuum bei 25 °C getrocknet. Abhängig vom Palladiumgehalt erhielt man ein hellgelbes (5 mol-% Pd) bis braun-gelbes (50 mol-% Pd) Produkt.

Für die Beladung des Phosphor-EOFs mit Rhodium wurden 200 mg (0,39 mmol) EOF-17 und 17,84 mg (0,02 mmol, 5 mol-%) RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> unter Argon zu 20 ml trockenem Chloroform gegeben. Die orange Suspension wurde über Nacht bei 25 °C gerührt, unter Schutzgas

abfiltriert, anschließend mit Diethylether gewaschen und im Argonstrom getrocknet, wodurch man das leicht orange gefärbte Produkt erhielt.

### 3.2.11 Katalytische Untersuchungen zur Cyanosilylierung von Benzaldehyd

Die Reaktionen wurden in ausgeheizten Kolben mittels Schlenktechnik unter Schutzatmosphäre durchgeführt. Zunächst wurden 50 mg des Katalysators (EOF-4 bzw. -5) bei 80 °C im Vakuum über Nacht im Kolben getrocknet. Für die eigentliche Reaktion wurden 17 ml *n*-Heptan, welches *n*-Octan und *n*-Hexadecan als Standard enthielt, in das Reaktionsgefäß gegeben und auf eine Temperatur von 40 °C gebracht. Anschließend wurden 425 mg (4,0 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd und 794 mg (8,0 mmol) TMSCN zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C gerührt und der Umsatz mittels GC/MS kontrolliert. Hierfür wurden in bestimmten Zeitabständen Probenmengen von etwa 0,6-0,7 ml über eine Spritze mit PTFE-Filter entnommen.

Die quantitative Analyse erfolgt durch Auswertung der GC/MS-Ergebnisse. Die Mengen an gebildetem Produkt und nicht umgesetztem Benzaldehyd wurden anhand von Kalibriergeraden ermittelt. Diese wurden im Voraus mit Hilfe von Lösungen des Edukts und des Produkts mit bekannter Konzentration, welche zusätzlich als Standard definierte Mengen an *n*-Octan für Edukt und *n*-Hexadecan für das Produkt enthielten, erstellt.

Für den Heterogenitätstest wurde die Reaktionsmischung nach 240 min (EOF-5) bzw. 360 min (EOF-4) durch einen PTFE-Spritzenfilter abgenommen, in einen mit Argon gefluteten Reaktionskolben überführt und bei 40 °C ohne Katalysator weitergerührt. Der Reaktionsverlauf wurde ebenfalls mittels GC/MS verfolgt.

Für den Recyclingtest wurde die Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion vollständig über einen PTFE-Spritzenfilter abgenommen. Der verbleibende Katalysator wurde erneut bei 80 °C über Nacht getrocknet und ein zweites Mal unter gleichen Bedingungen in der oben beschriebenen Cyanosilylierung von Benzaldehyd eingesetzt. Dieser Vorgang wurde nach Beendigung der Reaktion ein drittes Mal wiederholt. Die Reaktionsverläufe wurden ebenfalls mittels GC/MS untersucht.

### 3.2.12 Katalytische Untersuchungen zur Transferhydrierung von Cyclohexanon

Zunächst wurden 200 mg EOF-17 (0,39 mmol) mit 5 mol-% (17,84 mg, 0,019 mmol)  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Wilkinson-Katalysator) infiltriert. Dazu wurden beide Komponenten unter Schutzgas zu 20 ml trockenem Chloroform gegeben und die entstandene orange Suspension

wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel, welches klar und farblos war, abgesaugt. Es blieb ein leicht orange gefärbter Feststoff zurück, welcher zusätzlich mit Diethylether gewaschen wurde. Das mit dem *Wilkinson*-Katalysator beladene EOF wurde schließlich im Argonstrom getrocknet.

Für die Katalyse wurden zunächst alle verwendeten Flüssigkeiten entgast. Danach wurden 286 mg (1 mmol)  $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und das frisch hergestellte  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3@ \text{EOF}$  (40 mg) in einem 10 ml Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Schutzgas gespült. Anschließend wurden 5 ml *iso*-Propanol mit 1 Vol-% (0,05 ml) Wasser vermischt und zusammen mit 98 mg (1 mmol) Cyclohexanon dem Feststoffgemisch zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in einem vorgeheizten Ölbad auf 85 °C erhitzt und bei Erreichen der Temperatur wurde die Katalyse gestartet.

Die quantitative Analyse bezüglich des Umsatzes des Eduktes erfolgte ebenfalls über die Auswertung der GC/MS-Ergebnisse, wofür nach gewählten Zeitabständen kleine Probenmengen (150  $\mu\text{l}$ ) über eine Spritze mit PTFE-Filter entnommen wurden. Für die Messung am GC/MS wurden mit einer Eppendorfpipette davon 100  $\mu\text{l}$  genommen und mit 900  $\mu\text{l}$  *iso*-Propanol verdünnt.

Für den Heterogenitätstest wurde die Reaktionsmischung nach 60 min durch einen PTFE-Spritzenfilter abgenommen, in einen mit Argon gefluteten Reaktionskolben überführt und bei 85 °C ohne Katalysator weitergerührt. Der Reaktionsverlauf wurde erneut mittels GC/MS verfolgt.

Für den Recyclingtest wurde die Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion vollständig über eine Schutzgasfritte abgesaugt. Der verbleibende Katalysator wurde mit trockenem und entgastem *iso*-Propanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurde die oben beschriebene Transferhydrierung von Cyclohexanon mit dem Katalysator ein zweites Mal durchgeführt, wobei nach 6 h die Reaktion beendet wurde und das Reaktionsgemisch mittels GC/MS untersucht wurde. Dieser Vorgang wurde nach Beendigung der Reaktion ein drittes Mal wiederholt.

### 3.3 Verwendete Geräte und Einstellungen

#### ***Elementaranalyse***

Die Elementaranalysen der organischen Substanzen zur Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden am *Hekatech EA 3000* der Firma *Euro Vector* durchgeführt. Die Bestimmung der Zusammensetzung der anorganischen Substanzen erfolgte am *Max-Planck*-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden. Der Metallgehalt wurde am *ICP-OES Vista RL* der Firma *Varian Inc.* ermittelt.

#### ***Fluoreszenzspektroskopie***

Die Messungen der Elektrolumineszenz erfolgen an einem *Cary Eclipse* von *Varian* gekoppelt mit einer Spannungsquelle *1S-300* von *Folnet*. Die Emissionsspektren der Bauteile wurden in einem Wellenlängenbereich von 400 – 600 nm aufgenommen. Dabei wurde eine Spaltbreite von 5 nm gewählt. Die Anregung erfolgte extern durch die an das Gerät gekoppelte Spannungsquelle.

#### ***Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS)***

Um den Verlauf der Katalysen zu analysieren, wurden Messungen an einem mit Massenspektrometer gekoppelten Gaschromatograph *GCMS QP5000* von *Shimadzu* durchgeführt. Dieser ist mit einer unpolaren *BPX5*-Säule (5 % Phenylpolysilphenylen-Siloxan) von *SGE* ausgerüstet.

#### ***IR-Spektroskopie***

IR- Spektren der elementorganischen Gerüstverbindungen wurden an einem FT-IR-Spektrometer *Vertex 70* der Firmas *Bruker* aufgenommen. Sie wurden als KBr-Pressling in Transmissionsgeometrie gemessen.

#### ***Mikrokontaktdrucken / Verdrängungsmechanismus***

Die strukturierten Schichten wurden an einem *μ-contact printer 3.0* der Firma *Gesim* hergestellt. Als Stempelmateriale diente das Polydimethylsiloxan *Sylgard 184*, welches nach Standardprozedur für eine Stunde bei 80 °C quervernetzt wurde. Die verwendeten Siliziummaster wurden mittels Elektronenstrahlithographie von *Fraunhofer CNT / Gesim* hergestellt.

### **NMR-Spektroskopie**

Die NMR-Spektren der flüssigen Substanzen wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden an einem *DRX 500* der Firma *Bruker* mit einer jeweiligen Resonanzfrequenz von 500,13 Mz ( $^1\text{H}$ ) und 125,48 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf das verwendete Lösungsmittel, welches in Klammern angegeben ist.

Die Festkörper-NMR Messungen wurden am Institut für Experimentelle Physik der Universität Leipzig durchgeführt. Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektren wurden an einem *Avance 400* von *Bruker* bei einer Resonanzfrequenz von 161,97 MHz, einer Rotationsfrequenz von 10 kHz, einer Wiederholzeit von 6 s sowie einer Impulslänge von 2,5  $\mu\text{s}$  aufgenommen. Für jedes Spektrum wurden 4096 Scans akkumuliert. Als äußerer Standard diente eine 85 %-ige Phosphorsäure mit einer chemischen Verschiebung von 0 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR Spektren wurden ebenfalls am *Avance 400* von *Bruker* unter Verwendung eines 4 mm  $\text{ZrO}_2$  Rotor mit einer Resonanzfrequenz von 100,61 MHz, einer Rotationsfrequenz von 12 kHz sowie einer Pulslänge von 4,5  $\mu\text{s}$  aufgenommen. Die CP-Mischzeit zur Übertragung der Magnetisierung der Protonen auf den Kohlenstoff betrug 3 ms. Die Wiederholzeit lag bei 5 s und es wurden 1024 / 2048 Scans akkumuliert. Als Standard diente Adamantan mit chemischen Verschiebungen von 27,8 ppm und 28,1 ppm. Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR Spektren wurden am gleichen Gerät bei einer Resonanzfrequenz von 400,13 MHz und einer Rotationsfrequenz von 10 kHz gemessen (4 mm  $\text{ZrO}_2$ -Rotor). Dabei betrug die Pulslänge 4,5  $\mu\text{s}$ , die Wiederholzeit 10 s und es wurden 32 Scans akkumuliert. Als äußerer Standard diente TMS (0 ppm).

### **Physisorptionsmessungen**

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen wurden bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  am *Autosorb 1C* der Firma *Quantachrome* aufgenommen, wobei die Messung der adsorbierten Menge an Stickstoff volumetrisch erfolgte. Die spezifische Oberfläche wurde nach der Mehrpunkt BET-Methode in einem Partialdruckbereich  $p/p_0 = 0,05-0,15$  (Adsorptionsast) ermittelt. Die Bestimmung des Gesamtporenvolumens erfolgte bei  $p/p_0 = 0,95$ . Die Wasserdampfphysisorptionsisothermen wurden bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  an dem Gerät *Hydrosorb 1000*, ebenfalls von *Quantachrome*, gemessen.

Die im Vakuum getrockneten Materialien wurden vor den jeweiligen Physisorptionsmessungen unter Vakuum bei einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für mindestens 6 h entgast. Bei den überkritisch getrockneten Proben entfiel dieser Schritt.

### ***Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)***

REM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden an einem *Zeiss DSM-982 Gemini* durchgeführt. Die Pulverproben wurden auf einem mit Aluminiumfolie beschichteten Probenträger mittels Silberkleber befestigt. Beschichtete Glassubstrate wurden mit doppelseitigem Klebeband auf dem Probenträger befestigt. Unzureichend leitfähige Proben wurden vorher mit einer dünnen Schicht Gold bedampft um die entsprechende Leitfähigkeit zu gewährleisten.

### ***Rasterkraftmikroskopie (AFM)***

AFM-Aufnahmen zur Bestimmung von Oberflächenmorphologien und Schichtdicken wurden an einem *Dimension 3100* Rasterkraftmikroskop mit *Nanoscope IV SPM Controller* der Firma *Veeco Digital Instruments* durchgeführt. Als Standard diente eine strukturierte Siliziumprobe mit einer Strukturbreite von 5  $\mu\text{m}$  und einem Abstand dazwischen von ebenfalls 5  $\mu\text{m}$  sowie einer Höhe von 200 nm. Die Messungen erfolgten im *Tapping*-Modus mit *Veeco Nanoprobe* Spitzen *RTESP7*. Die gewonnenen Daten wurden mit der Software *Gwyddion* von *D. Necas* zur Bildanalyse von AFM-Daten ausgewertet.

### ***Röntgendiffraktometrie***

Die Röntgendiffraktogramme an dünnen Schichten wurden am *Panalytical X'Pert Pro* in Reflektionsgeometrie unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha_1$  Strahlung aufgenommen. Die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen erfolgte am *Stoe Stadi-P* Pulverdiffraktometer in Transmissionsgeometrie, ebenfalls unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha_1$  Strahlung. Die Zuordnung der Reflexlagen kristalliner Proben erfolgte mit der in die Software *WinXPow* integrierten Datenbank *ICDD* der Firma *Stoe*.

Die Messungen am Einkristall zur Kristallstrukturbestimmung erfolgten am *APEX-II CCD* der Firma *Bruker* unter Verwendung von  $\text{Mo-K}\alpha$  Strahlung. Die Strukturen wurden mit Hilfe des Programms *SHELX-97* gelöst und verfeinert.<sup>[151][152]</sup>

### ***Thermogravimetrie***

Thermographische Analysen wurden an dem Gerät *STA 409CD* der Firma *Netzsch* durchgeführt. Die Proben wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einer Heizrate von 10 K/min an Luft auf 800 °C aufgeheizt.

### **UV-Reduktion**

Die Reduktion der beschichteten Substrate zu elementarem Silber erfolgte in einem *UV Cube Inert* der Firma *Hoenle AG* mit UV-Bestrahlung (200 W/cm, LAMP FOZFR 100 D22 U150 E3S9).

### **UV/VIS-Spektroskopie**

Ein UV/VIS-Spektrometer *1650 PC* der Firma *Shimadzu* wurde zur Aufnahme von Transmissionspektren verwendet. Für die Beurteilung der Transparenz der Materialien wurde der Bereich zwischen 300 nm und 800 nm ausgewählt.

### **Widerstandsmessungen**

Der Flächenwiderstand von kompakten Silberschichten wurde mittels 4-Punkt-Methode an einem *Keithley 2400 source meter* gekoppelt mit einer *Cascade Microtech* 4-Punkt-Messsonde gemessen.

Der Widerstand der strukturierten Schichten wurde mit einem 2-Punkt-Multimeter *VC820* der Firma *Voltcraft* ermittelt. Dafür wurden die Proben entsprechend an zwei gegenüberliegenden Seiten mit Silberleitlack kontaktiert und es wurde der Widerstand zwischen den Kontakten über die gesamte strukturierte Fläche bestimmt.

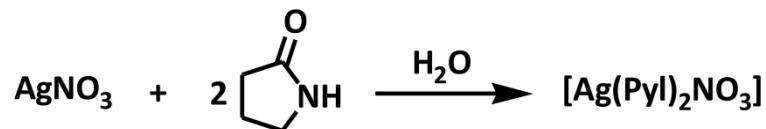


## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Organo-Silber-Komplexe als funktionelle Materialien für die Herstellung dünner Silberschichten

#### 4.1.1 Strukturelle Charakterisierung des Komplexes $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ (Pyl = 2-Pyrrolidon)

Die Umsetzung von Silbernitrat mit 2-Pyrrolidon (Abb. 18) lieferte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur farblose, nadelförmige Kristalle. Diese wurden röntgenographisch untersucht um anschließend die Kristallstruktur zu bestimmen. Die entsprechenden Kristallparameter sind aus Tab. 5 zu entnehmen.



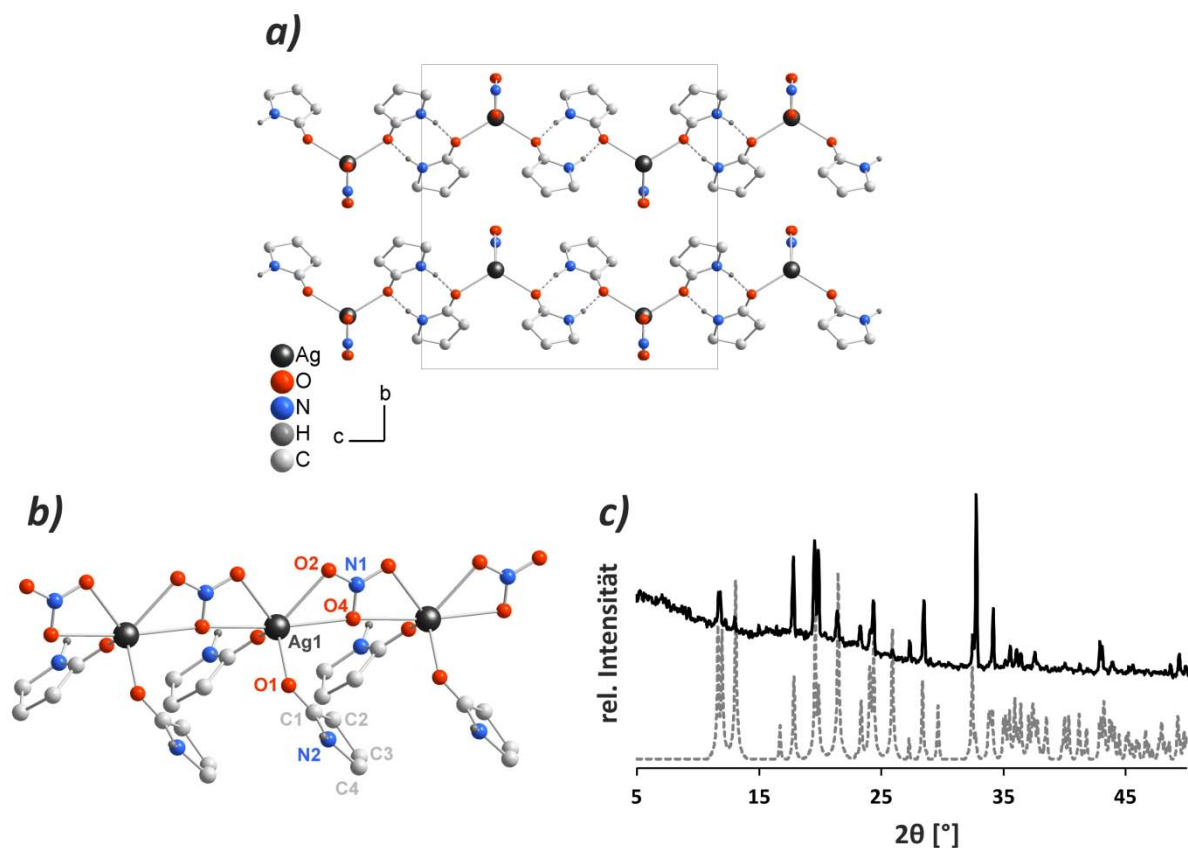
**Abb. 18:** Schematische Darstellung der Reaktion von Silbernitrat und 2-Pyrrolidon.<sup>[153]</sup>

Die Auswertung der Daten ergab, dass die Verbindung eine Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{AgN}_3\text{O}_5$  besitzt, welche in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) kristallisiert. Die Elementarzelle enthält dabei vier Formeleinheiten, wobei jede Formeleinheit zwei Moleküle 2-Pyrrolidon, ein Silberion und ein Nitrationen enthält (Abb. 19a). Der Silberkomplex bildet lineare 1D-polymere Ketten von  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ . Jedes Silberatom weist eine verzerrte  $\text{AgO}_6$ -Koordinationsgeometrie auf, welche aus zwei Sauerstoffatomen der einzähnig koordinierenden 2-Pyrrolidon Liganden sowie vier Sauerstoffatomen von zwei zweizähnig koordinierenden Nitrationen aufgebaut wird (Abb. 19b). Die Abstände zwischen Silber und Sauerstoff liegen dabei im Bereich von 2,36(3) - 2,68(1) Å (Tab. 4). Die Nitrationen haben eine verbrückende Funktion und verbinden die Struktur zu polymeren Ketten, welche entlang der [100]-Richtung angeordnet sind. Die Silberatome werden dabei durch die  $\mu_2$ -O verbrückenden Sauerstoffatome O4 in lineare Ketten verknüpft. Der Bindungslänge Ag1-O4 ist dadurch mit 2,68(1) Å signifikant größer als die Bindungslänge Ag1-O2 (2,54(4) Å) zwischen dem Silberatom und dem Sauerstoffatom des Nitrations, welches keinen Anteil an der Kettenbildung trägt (Abb. 19b). Durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der N-H-Gruppe und dem Sauerstoffatom von je zwei 2-Pyrrolidon Molekülen werden die 1D-polymere Ketten zusätzlich als ein zweidimensionales Netzwerk

aufgespannt (Abb. 19a) mit [N2-H3N...O1i: D...A 2,95(1) Å, D-H...A 163°; i: 0,5 - x, 0,5 - y, -z]).

**Tab. 4:** Ausgewählte intra- und intermolekulare Atomabstände und Winkel der Verbindung [Ag(Pyl)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>].

Atomabstand		Winkel	
Ag1-O1	2,36(3) Å	O1-Ag1-O2	116,5(1)°
Ag1-O2	2,54(4) Å	O1-Ag1-O4	97,2(1)
Ag1-O4	2,68(1) Å	O1'-Ag1-O4	86,3(1)
		O4-Ag-O4'	173,2(1)



**Abb. 19:** Darstellung des zweidimensionalen Netzwerks von [Ag(Pyl)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] (a), welches durch intermolekulare N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen (als gestrichelte Linien dargestellt) zwischen den 1D-polmeren Ketten (b) aufgebaut wird sowie Vergleich des Röntgendiffraktogramms (c) des synthetisierten Materials (schwarz) mit dem aus der Einkristallstruktur berechneten (grau gestrichelt).

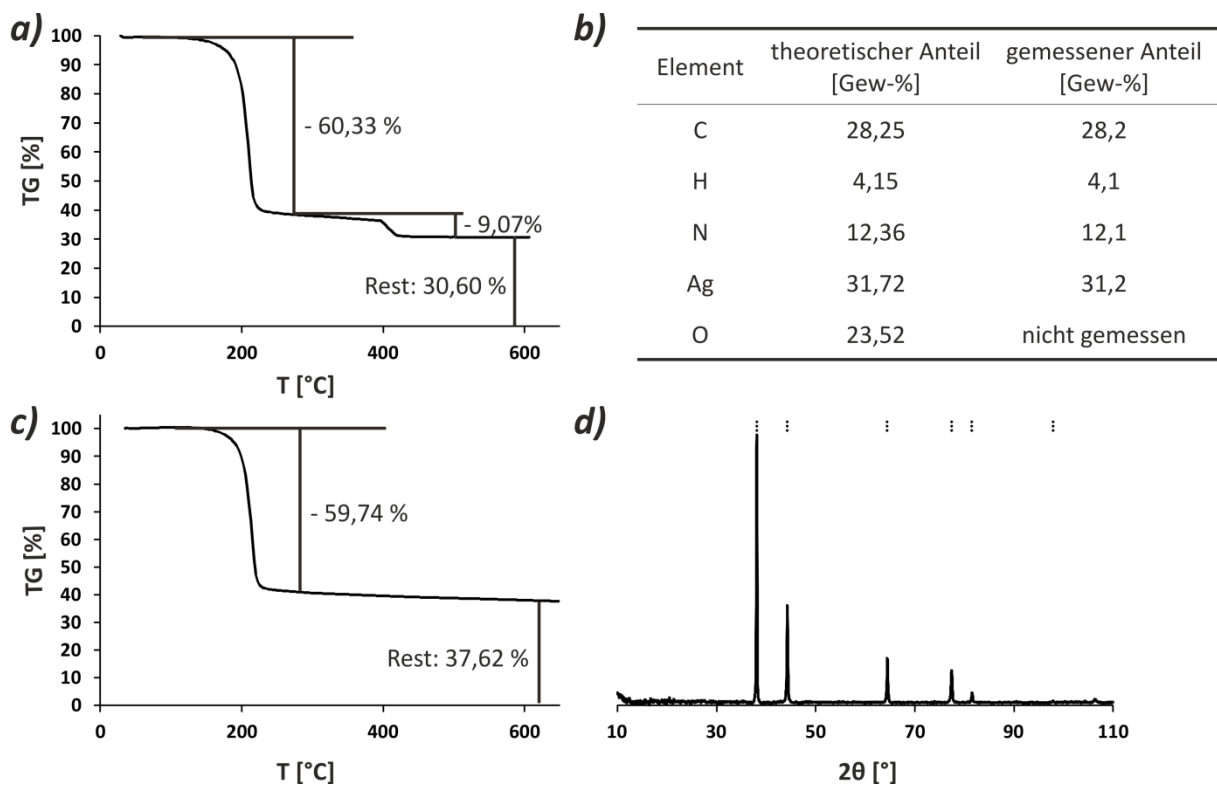
**Tab. 5:** Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung der Verbindung [Ag(PyI)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>].

	[Ag(PyI) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Formelgewicht	340,09 g/mol
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å)
Temperatur	20 °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 5,3583(10)$ Å $b = 15,217(3)$ Å $c = 14,986(3)$ Å $\beta = 99,296(6)^\circ$
Zellvolumen	1205,9(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
berechnete Dichte	1,873 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	680
Messbereich $\theta$	2,68° bis 27,50°
$h,k,l$ -Bereich	$-6 \leq h \leq 5$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 18$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5080
Anzahl unabhängiger Reflexe / davon [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1364 / 1283
Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$	98,3 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1364 / 0 / 80
$R_{\text{int}}$	0,0207
Goodness of fit gegen $F^2$	1,098
finale $R$ Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0299$ $wR_2 = 0,0854$
$R$ Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0318$ $wR_2 = 0,0874$
maximale und minimale Restelektronendichte	0,727 und -0,471 eÅ <sup>-3</sup>

In der Literatur sind bereits Komplexe mit dem strukturell ähnlichen Ligand Succinimid bekannt (Abb. 4, Kap. 2.3).<sup>[78][79]</sup> Im Gegensatz zum hier vorgestellten  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  findet die Koordination des Silberatoms nicht über das Sauerstoffatom, sondern über das Stickstoffatom des Liganden statt. Zudem sind diese Komplexe zusätzlich über Co-Liganden (z.B. Phosphine) stabilisiert, während der  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  Komplex durch die Ausbildung eindimensionaler Ketten mit den Nitrationen aufgebaut wird.

Um die Phasenreinheit vom Gesamtprodukt der Reaktion zu überprüfen, wurde ferner ein Pulverdiffraktogramm der Probe aufgenommen und dem berechnetem Diffraktogramm aus den Einkristalldaten (Tab. 5) gegenübergestellt. Abb. 19c zeigt die Übereinstimmung beider Diffraktogramme. Unterschiede in den Intensitäten einiger Reflexe sind auf die Vorzugsorientierung der nadelförmigen Kristalle in der Pulverprobe zurückzuführen.

Um die chemische Zusammensetzung der Verbindung, welche durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde, zu bestätigen, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt (Abb. 20b). Zusätzlich wurde die thermische Stabilität untersucht (Abb. 20).



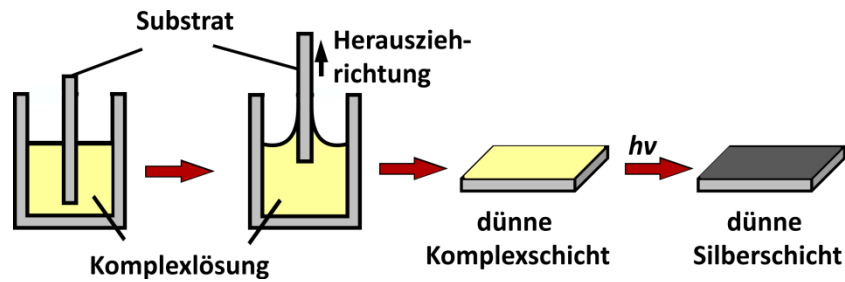
**Abb. 20:** Darstellung der thermogravimetrischen Analysen des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  ohne (a) und mit vorheriger UV-Bestrahlung (c) sowie des Röntgendiffraktogramms nach der TG aus a) (d) (die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlage der Silber-Referenz (ICSD [4 783])); Aufführung der Ergebnisse aus der Elementaranalyse (b).

Die Zersetzung des Komplexes erfolgt in zwei Stufen, wobei der Hauptteil der organischen Komponente (60 %) in einem Temperaturfenster bis 220 °C dem System entweicht (Abb. 20a). Die Masse kann den beiden 2-Pyrrolidon Liganden sowie einem Teil des Nitrats zugeordnet werden. Die zweite Stufe zwischen etwa 400 bis 440 °C ist auf das Entweichen der restlichen Nitratbestandteile zurückzuführen. Der Rückstand von knapp 31 % ist röntgenographisch untersucht worden und konnte mithilfe der ICSD-Datenbank als elementares Silber identifiziert werden (Abb. 20d). Die Ergebnisse der Elementaranalyse des Komplexes sind der Tabelle aus Abb. 20b zu entnehmen. Die gemessenen Werte stimmen mit den für die Summenformel  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  berechneten Werten überein. Zusätzlich korreliert der Silbergehalt mit dem Feststoffrückstand aus der Thermogravimetrie.

Abb. 20c zeigt die thermogravimetrische Kurve des Silberkomplexes, welcher zuvor für 60 min in der UV-Box fotoreduziert wurde. Es ist nun nur noch ein einstufiger Zerfall des Produktes zu erkennen, welcher sich in einem Temperaturfenster bis etwa 220 °C erstreckt. Die Behandlung des Komplexes in der UV-Box führt zur Reduktion der Silber(I)-Ionen zu elementarem Silber, welches allerdings immer noch durch Liganden abgeschirmt ist und somit noch keine Leitfähigkeit zeigt. Die Restmenge an Silber mit 37,62 % würde rechnerisch einem „nitratfreien“ Komplex als Ausgangsverbindung entsprechen. Es ist somit davon auszugehen, dass der Nitratanteil während der UV-Reduktion zersetzt wird. Dadurch entsteht der wesentliche Vorteil, dass eine Temperaturbehandlung von etwa 220 °C völlig ausreicht, um die organischen Bestandteile aus dem System zu entfernen und leitfähige Silberfilme zu erhalten.

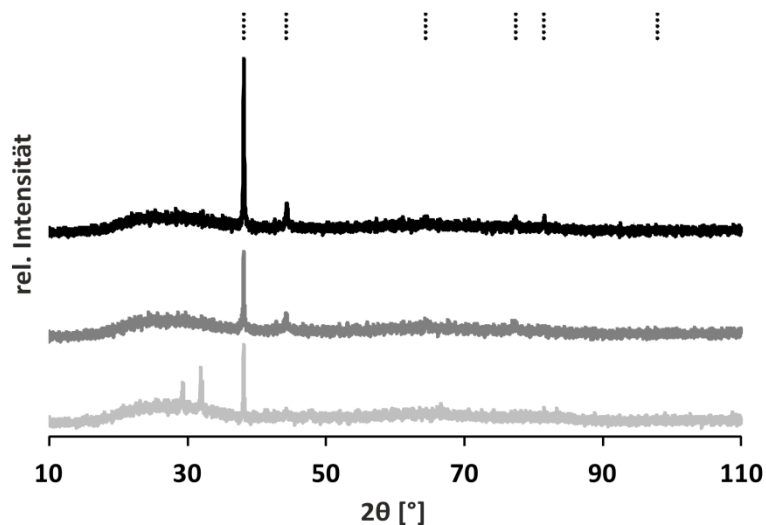
#### **4.1.2 Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$ zu elementarem Silber an dünnen Schichten**

Im vorherigen Kapitel wurde bereits angedeutet, dass durch eine Photoreduktion mittels UV-Bestrahlung elementares Silber zugänglich ist. Die genaueren Untersuchungen wurden an dünnen Schichten auf Glassubstraten durchgeführt und werden im Folgenden beschrieben. Die Beschichtung der Glassubstrate erfolgte mittels Tauchbeschichtung. Dazu wurde ein gereinigter und in Piranha-Lösung vorbehandelter Objektträger in eine 0,8 molare Komplexlösung getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit wieder herausgezogen (Abb. 21).



**Abb. 21:** Schematische Darstellung des Tauchbeschichtungsprozesses für die Herstellung von dünnen Silberschichten.

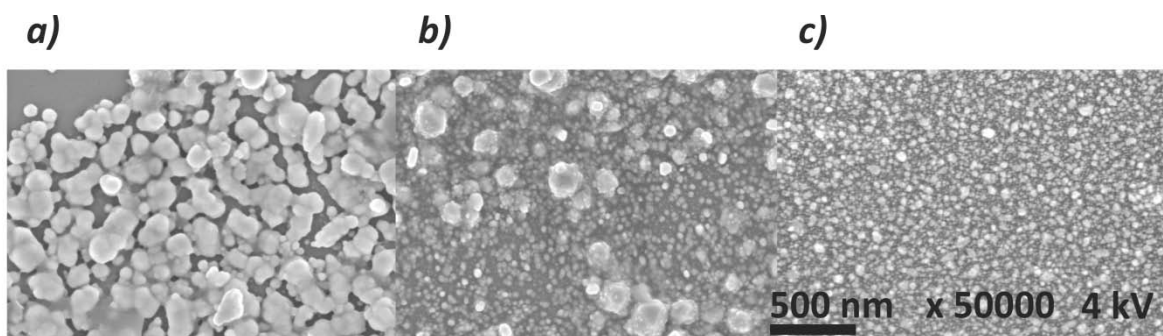
Für die Untersuchungen wurde eine Herausziehgeschwindigkeit von 6,5 mm/s gewählt. Um eine optimale UV-Bestrahlungszeit herauszufinden, wurden Röntgendiffraktogramme und REM-Aufnahmen der beschichteten Substrate nach verschiedenen Reduktionszeiten aufgenommen. Abb. 22 zeigt die Röntgendiffraktogramme der dünnen Schichten, welche 0 min (hellgrau), 10 min (dunkelgrau) sowie 20 min (schwarz) in einer UV-Box bestrahlt wurden. Zusätzlich wurden alle drei Proben einer Temperaturnachbehandlung bei 220 °C ausgesetzt. Die breiten Untergrunderhöhungen im Bereich von  $2\theta = 20$  bis  $30^\circ$  in allen drei Proben sind auf das Glassubstrat zurückzuführen.



**Abb. 22:** Röntgendiffraktogramme von dünnen Schichten nach unterschiedlichen UV-Bestrahlungszeiten von 0 min (hellgrau), 10 min (dunkelgrau) und 20 min (schwarz), wobei alle Proben bei 220 °C nachbehandelt wurden; die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlage der Silber-Referenz (ICSD [4 783]).

Die Probe, welche nicht in der UV-Box behandelt wurde, zeigt neben dem intensitätsstärksten Reflex des Silbers bei etwa  $2\theta = 38^\circ$  zwei weitere Reflexe. Der Reflex bei etwa  $2\theta = 32^\circ$  kann dem intensitätsstärksten Reflex des synthetisierten Komplexes (vgl.

Abb. 19c) zugeordnet werden, was verdeutlicht, dass eine reine Temperaturbehandlung bei 220 °C nicht ausreicht, um den Silberkomplex vollständig zu reduzieren und elementares Silber zu erzeugen. Nach einer Bestrahlungszeit von 10 min (Abb. 22 dunkelgraue Linie) sind bereits nur noch Reflexe des elementaren Silbers zu erkennen. Es ist demnach davon auszugehen, dass eine UV-Behandlung von 10 min mit der entsprechenden Temperaturnachbehandlung ausreicht, um den Komplex vollständig zu zersetzen und die gewünschte Silberschicht zu erhalten. Eine weitere Erhöhung der UV-Bestrahlungszeit führt zu einer Erhöhung der Kristallinität der Probe nach entsprechend gleicher Temperaturbehandlung. Das als schwarze Linie in Abb. 22 dargestellte Röntgendiffraktogramm zeigt das einer Schicht, welche 20 min in der UV-Box belassen wurde. Anhand der steigenden Reflexintensitäten sieht man deutlich, dass die Kristallinität des elementaren Silbers im Vergleich zu den anderen beiden Proben verbessert werden konnte. Auch in diesem Diffraktogramm sind lediglich Reflexe zu erkennen, welche dem elementaren Silber zugeordnet werden können. Somit konnten auch nach einer 20 minütigen UV-Bestrahlungszeit phasenreine Silberfilme hergestellt werden. Die Qualität der Schichten wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die entsprechenden Resultate sind in Abb. 23 dargestellt.

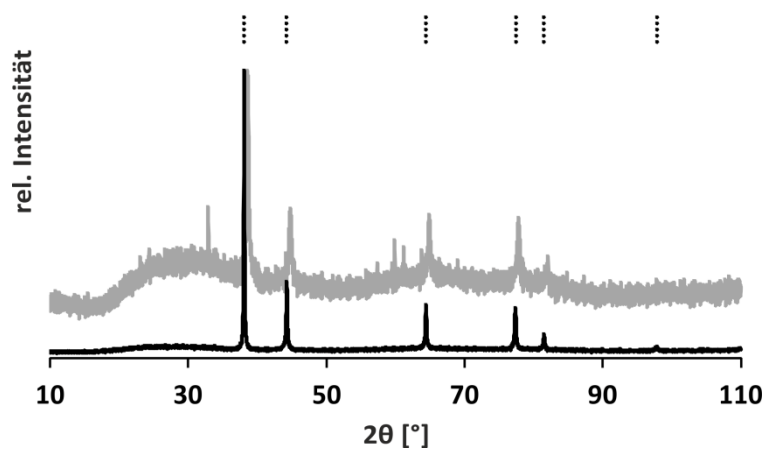


**Abb. 23:** REM-Aufnahmen von Schichten, welche 0 min (*a*), 10 min (*b*) sowie 20 min (*c*) UV-behandelt wurden; alle Proben sind bei 220 °C nachgetempert worden.

Abb. 23a) zeigt die REM-Aufnahme der Probe, welche nicht in der UV-Box, sondern lediglich bei einer Temperatur von 220 °C behandelt wurde. Mit dieser Methode konnten keine homogenen Silberschichten erzeugt werden. Es liegen lediglich größere, verwachsene Partikel nebeneinander vor. Nach einer UV-Behandlungszeit von 10 min (Abb. 23b) ist schon eher die Ausbildung einer Schicht zu erkennen. Dennoch liegt auch hier noch eine Vielzahl größerer Partikel vor, sodass man nicht von einer homogenen Schicht sprechen kann. Abb. 23c zeigt die REM-Aufnahme nach einer Erhöhung der UV-Bestrahlungszeit auf 20 min.

Im Gegensatz zu den anderen beiden Proben konnte unter diesen Bedingungen eine homogene Schicht erzeugt werden. Eine weitere Erhöhung der UV-Bestrahlung auf 60 min brachte keine Verbesserung der Homogenität in den Schichten. Die vorhergehende UV-Reduktion des Komplexes scheint somit einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtqualität zu haben. Bereits nach der UV-Reduktion erhält man elementares Silber, welches neben den organischen Bestandteilen vorliegt. Diese können durch die anschließende Temperaturbehandlung gleichmäßig entweichen. Ohne vorherige Reduktion laufen während der Temperaturbehandlung zwei Schritte parallel ab – die Reduktion des Komplexes sowie die Austreibung der organischen Bestandteile. Dies hat keine guten Auswirkungen auf die Schichtqualität, wodurch eine vorherige Reduktion essentiell für die Erzeugung homogener Schichten scheint.

Abb. 24 soll noch einmal die Notwendigkeit der bereits angesprochenen Temperaturnachbehandlung verdeutlichen. Hier wurde eine dickere Schicht für die bessere Verdeutlichung hergestellt, indem die Komplexlösung auf einen Objektträger getropft wurde. Dieses Substrat wurde anschließend 60 min in der UV-Box behandelt und eine Stunde bei 220 °C getempert.

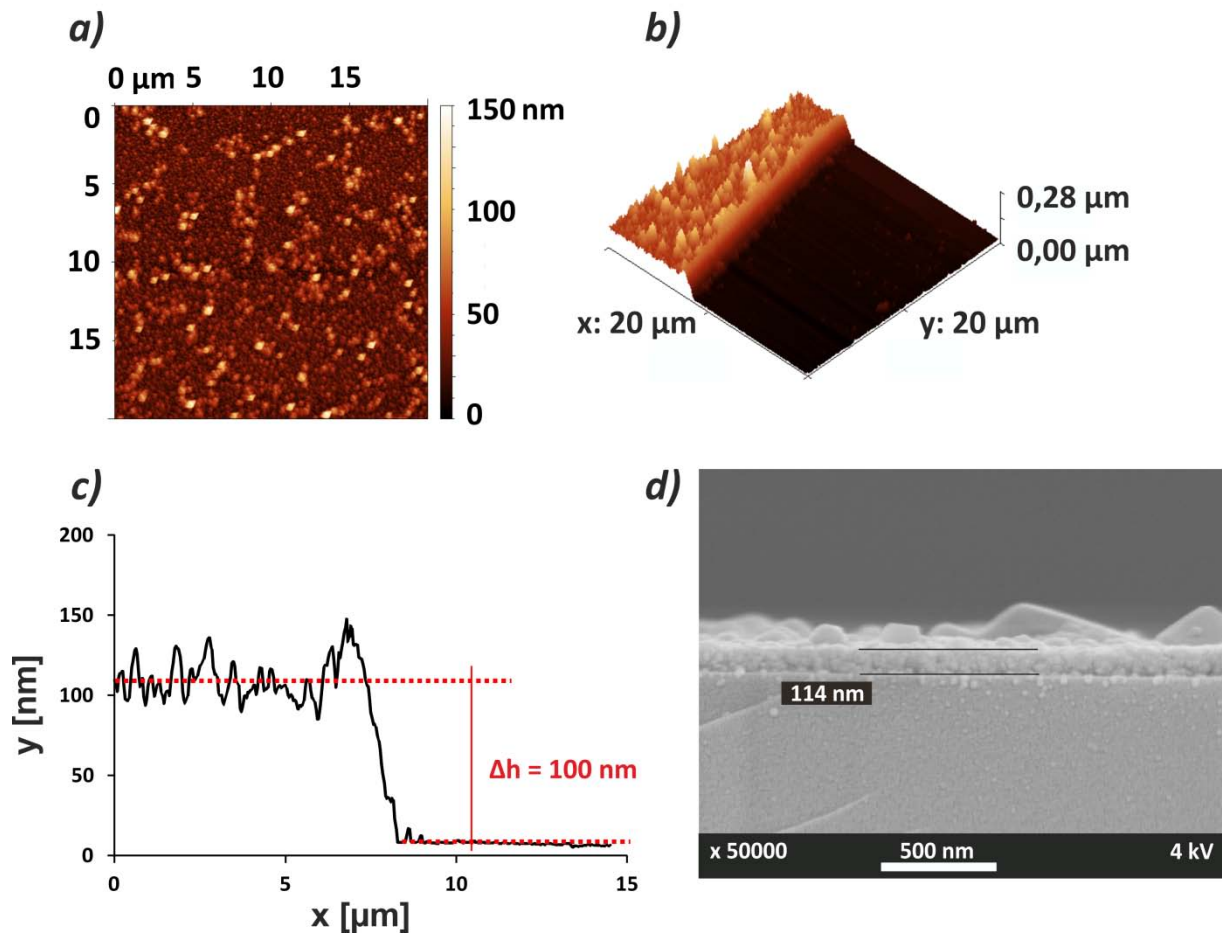


**Abb. 24:** Röntgendiffraktogramme einer dickeren Schicht, welche 60 min in der UV-Box bestrahlt wurde (grau) und zusätzlich eine Stunde bei 220 °C nachgetempert wurde (schwarz); die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlage der Silber-Referenz (ICSD [4 783]).

Die aufgenommenen Diffraktogramme vor (in grau dargestellt) und nach der Temperaturbehandlung (in schwarz dargestellt) zeigen deutliche Unterschiede. Das Diffraktogramm der Probe, welche nicht nachgetempert wurde, weist erneut Verunreinigungen auf, welche dem nicht vollständig reduzierten Komplex zugeordnet werden können. Zum anderen ist die Reflexintensität im Vergleich zum Signal-Rausch-



Verhältnis relativ gering. Dies verdeutlicht den hohen amorphen Anteil, welcher aus der Anwesenheit der noch vorhandenen organischen Bestandteile resultiert. Dadurch ist eine Leitfähigkeit in der Schicht nicht möglich. Erst nach der Temperaturbehandlung liegt das Silber kristallin ohne Liganden vor. Dies resultiert daher, dass bei einer Temperatur von 220 °C (vgl. Abb. 20) die organischen Bestandteile aus dem System entweichen und nur noch elementares Silber vorliegt. Die Reflexintensitäten sind nun so hoch, das man sogar die breiteren Untergrunderhöhungen bei  $2\theta = 20$  bis  $30^\circ$ , verursacht durch das Glassubstrat, kaum noch sehen kann. Die Temperaturbehandlung nach der UV-Reduktion ist somit zwingend notwendig um leitfähige Schichten von elementarem Silber zu erzeugen. Bei späteren Messungen der Flächenwiderstände ist zudem aufgefallen, dass durch eine Erhöhung der Temperatur auf 250 °C die Schichtqualität weiter gesteigert werden konnte. Daher wurden die folgenden Untersuchungen an Proben mit dieser Nachbehandlungstemperatur durchgeführt. Um außerdem eine zu abrupte Entweichung der organischen Bestandteile aus dem System zu verhindern, was negative Auswirkungen auf die Homogenität und Kompaktheit der Schichten haben kann, wurden die Proben langsam mit 5 K/min auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann 60 min bei dieser belassen. Für die Proben, welche mit den optimierten Parametern der UV-Bestrahlungszeit von 20 min und einer Nachbehandlung bei 250 °C hergestellt wurden, wurden nun Untersuchungen der Schichtdicke und der Oberflächenmorphologie sowie Messungen der Schichtwiderstände durchgeführt. Um Aussagen zur Oberflächenmorphologie sowie zur Schichtdicke treffen zu können, wurden die Proben mittels AFM untersucht. Abb 25a zeigt eine Aufnahme der Oberfläche aus dem Rasterkraftmikroskop. Die Proben mit der optimierten Reduktionszeit von 20 min zeigten zwar im Gegensatz zu denen mit geringerer Reduktionszeit eine relativ gute Homogenität in den REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 23), dennoch weisen sie eine gewisse Rauheit auf. Die Rauheitswerte wurden mit der Software *Gwyddion* berechnet und es ergab sich für die mittlere Rauheit einen Wert von  $R_a = 12,6$  nm sowie für die quadratische Rauheit einen Wert von  $R_q = 17,3$  nm. Diese Rauheit spiegelt sich in den Widerständen, welche mittels Vierpunktmethode gemessen wurden, wieder. Es konnten an einer Probe Flächenwiderstände bis zu  $6,5 \Omega$  gemessen werden. Allerdings streuen die Werte innerhalb einer Probe im Bereich von  $6,5$  bis  $20 \Omega$ , was auf die Oberflächenrauheit zurückzuführen ist.



**Abb 25:** AFM-Aufnahme einer kompakten Silberschicht, welche 20 min UV-bestrahlt und bei 220 °C nachgetempert wurde (a); die Ritzkante an der Schicht, welche mit einem Skalpell erzeugt wurde (b), um das entsprechende Höhenprofil zu erstellen (c) sowie eine REM-Aufnahme an einer Bruchkante des mit Silber beschichteten Substrates (d).

Um aus den gemessenen Flächenwiderständen die spezifischen elektrischen Widerstände zu ermitteln, ist es notwendig die Schichtdicke zu kennen. Um diese zu bestimmen, wurden AFM-Messungen an Ritzkanten, welche mit einem Skalpell erzeugt wurden, durchgeführt. Um auszuschließen, dass durch das Skalpell lediglich die Silberschicht abgetragen und nicht in das Substrat geritzt wurde, wurden drei Messungen an verschiedenen Stellen angefertigt. Abb 25b und c zeigen die AFM-Messung an einer solchen Ritzkante sowie das daraus bestimmte zugehörige Höhenprofil. Für die Ermittlung der Schichtdicke wurden die Mittelwerte von beiden Flächen (die Silberschicht links und die freigelegte Fläche rechts) berechnet. Bildet man die Differenz aus beiden Werten, ergibt sich eine mittlere Höhe von 100 nm, welche der Schichtdicke entsprechen sollte. Dieses Ergebnis konnte durch eine REM-Aufnahme der Probe an einer Bruchkante bestätigt werden (Abb 25d). An der erzeugten Kante kann man sehr gut den Übergang vom Glassubstrat zur Silberschicht sehen,

was die Abmessungen vom Glas bis zur Oberfläche ermöglicht. Mit dieser Methode konnte eine Schichtdicke von etwa 114 nm ermittelt werden. Die leichten Abweichungen sind auf Ungenauigkeiten hinsichtlich der Auflösung des Rasterelektronenmikroskops zurückzuführen.

Für die Berechnung der spezifischen elektrischen Widerstände wurde schließlich ein Wert von 100 nm angenommen. Mit den gemessenen Flächenwiderständen von 6,5 bis 20  $\Omega$  ergibt sich somit ein spezifischer elektrischer Widerstand, der in einem Bereich von  $6,5 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$  ( $6,5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ ) bis  $2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  ( $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) liegt. Die hergestellten Silberschichten weisen somit sehr gute elektrische Eigenschaften auf, obwohl sie noch nicht im Bereich eines festen Silberblocks liegen ( $1,587 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ). Gründe für die höheren Widerstände in dünnen Silberfilmen können zum einen die bereits angesprochene Inhomogenität und Rauheit der Schichten sein. Auch die Überwindung von Korngrenzen aufgrund der nanopartikulären Schicht (vgl. Abb. 23c) sowie eine geringe Porosität in den Filmen oder beispielsweise die Verunreinigung durch Kohlenstoff können eine Ursache der erhöhten Widerstandswerte sein.

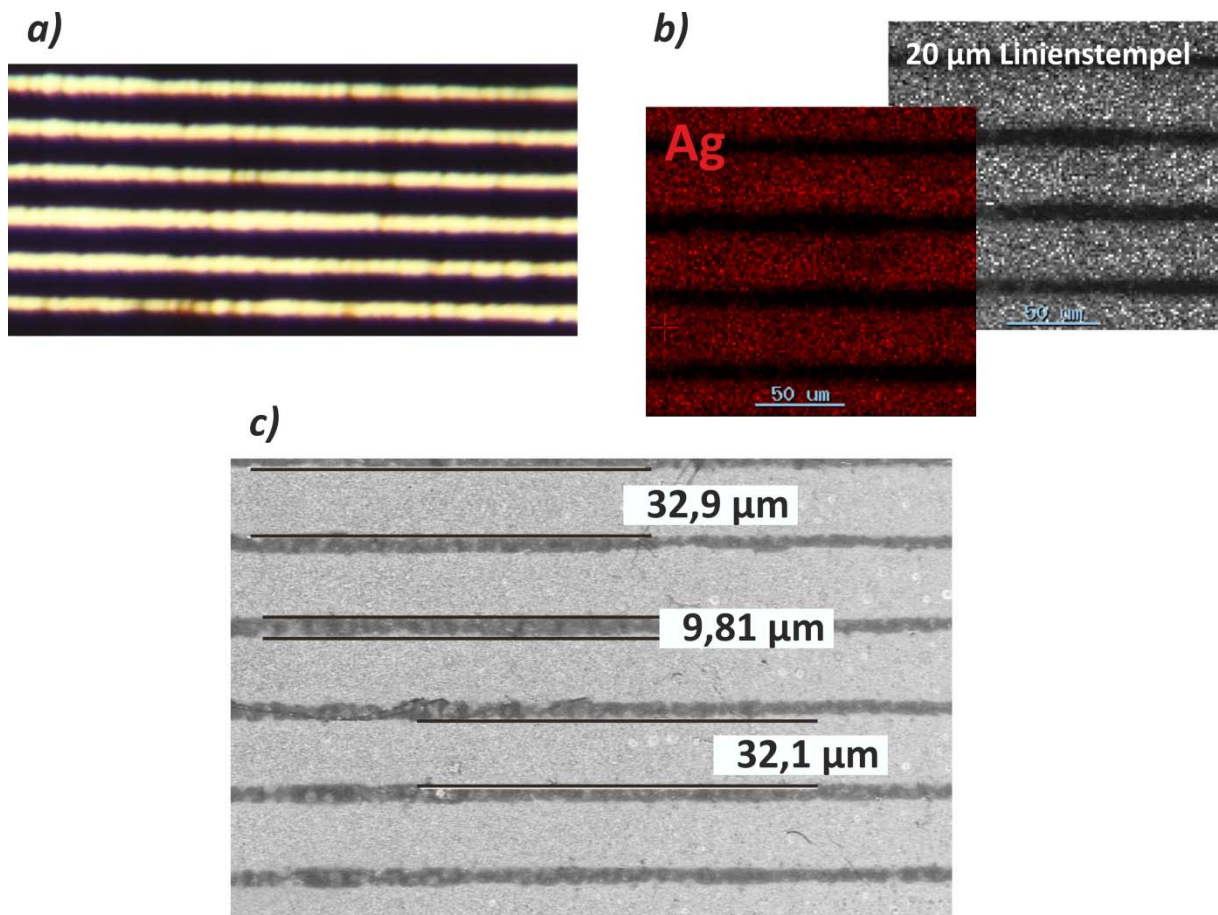
Es kann daher festgehalten werden, dass sich der vorgestellte Komplex hervorragend für die Herstellung von kompakten, leitfähigen Silberschichten eignet. Durch seine sehr gute Löslichkeit in Ethanol-Wasser-Gemischen kann er somit ebenfalls potentiell als Tinte in verschiedenen Druckverfahren zur Herstellung strukturierter Schichten fungieren

#### 4.1.3 Herstellung strukturierter Silberschichten aus $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$

Der vorgestellte silberhaltige Komplex sollte nun in einem weichen lithographischen Verfahren für die Herstellung dünner strukturierter Schichten eingesetzt werden. Dazu wurden sowohl das Mikrokontaktdrucken als auch das Verdrängungsdrucken genutzt.

Für das Mikrokontaktdrucken wurde zunächst ein PDMS-Stempel mit Linien- und Abstandsbreiten von je 20  $\mu\text{m}$  mit einer 0,8 molaren Komplexlösung (Volumenverhältnis Ethanol:Wasser 5:0,2) benetzt und dieser dann unter Verwendung des Mikrokontaktdruckers auf ein Glassubstrat gedrückt, um die Tinte vom Stempel auf das Substrat zu übertragen. Abb. 26 zeigt die Ergebnisse dieses Druckverfahrens. Die lichtmikroskopische Aufnahme (a) verdeutlicht, dass die Strukturierung mit Linien über das Mikrokontaktdrucken prinzipiell möglich ist. Man erhält durch die entsprechende Nachbehandlung des gedruckten Komplexes mittels UV-Bestrahlung und Temperaturnachbehandlung Silber nur in den Linien und nicht in den Zwischenräumen (b). Bei genauer Betrachtung der REM Daten sowie dem EDX-Mapping (Abb. 26 b und c) fällt allerdings auf, dass die Silberlinien mit  $>30 \mu\text{m}$  viel breiter sind und somit die

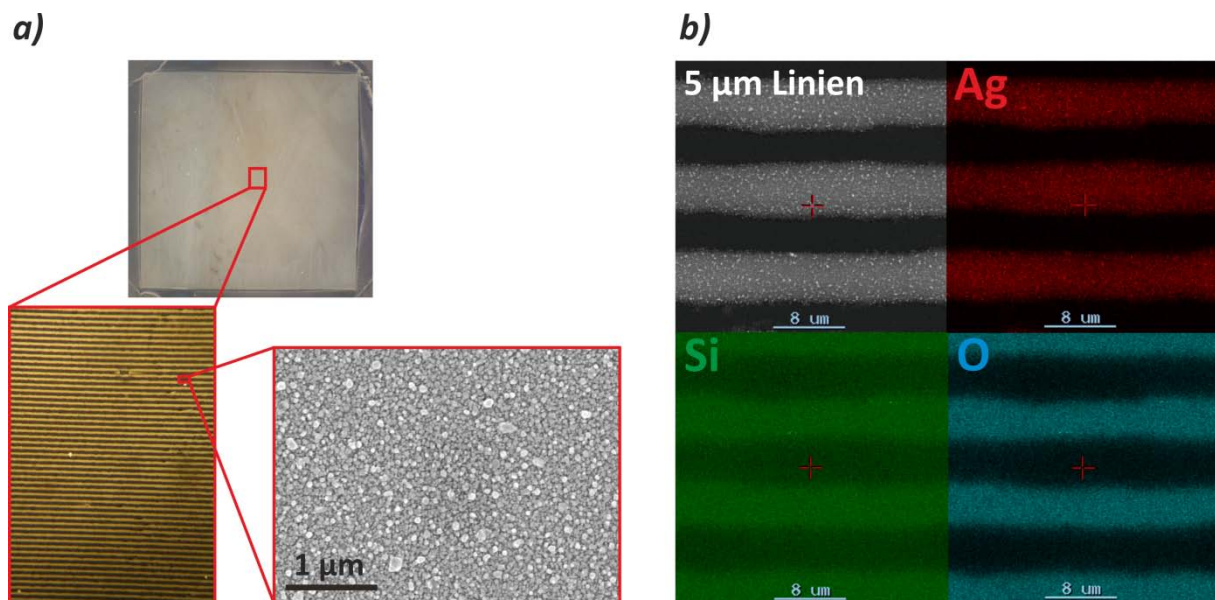
Zwischenräume entsprechend geringer. Der entsprechende Stempel hatte eine vorgegebene Linienbreite von  $20\ \mu\text{m}$  mit einem Abstand zwischen den Linien von ebenfalls  $20\ \mu\text{m}$ . Die periodische Struktur des Stempels von  $40\ \mu\text{m}$  konnte somit dennoch eingehalten werden. Es kommt demnach zu einem Verlaufen der Tinte während des Druckprozesses, was eine Verbreiterung der Linien nach sich zieht. Daher war es über diese Methode nicht möglich, kleinere Strukturen herzustellen, da diese dann so zusammengelaufen sind, dass keine definierten Strukturen und Zwischenräume mehr erkennbar waren. Auch die Variation des Lösungsmittelverhältnis von Ethanol:Wasser oder die Änderung der Parameter Temperatur und Druckzeit brachten nicht den gewünschten Erfolg. Durch die Verwendung von PDMS als Stempelmembran war es außerdem nicht möglich, eine große Auswahl an weiteren Lösungsmitteln zu testen, da das Polymer in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln quillt oder sich auflöst und zersetzt.



**Abb. 26:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer über  $\mu\text{cp}$  hergestellten Linienstruktur (a), EDX-Mapping von Silber (b) sowie REM-Aufnahme (c) der entsprechenden Struktur.

Eine weitere Schwierigkeit des Mikrokontaktdruckens stellte der vollständige Stempelübertrag dar. Wie bereits erwähnt, war es prinzipiell möglich, die Linienstrukturen vom PDMS-Stempel zu übertragen, allerdings nur zum Teil. Es konnte unter keinen Bedingungen ein vollständiger Übertrag erzielt werden, sodass es nicht möglich war eine definierte strukturierte Silberfläche zu erhalten. Auch eine zusätzliche Aktivierung des Glassubstrates mit Mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES), welches durch seine freien Thiolgruppen die Affinität zu Silber erhöhen sollte, brachte keine Verbesserung. Für dieses Komplexsystem konnte daher festgestellt werden, dass sich das reine Mikrokontaktdrucken nur bedingt eignet um definierte Silberstrukturen herzustellen. Es wurde daher ein abgewandeltes Verfahren mit dem sogenannten Verdrängungsdrucken getestet.

Beim Verdrängungsdrucken wurde zunächst analog zu den kompakten Dünnschichten eine Schicht über Tauchbeschichtung auf das Glassubstrat aufgebracht. In diese wurde dann der PDMS-Stempel hinein gedrückt. Durch die Verdrängung des Komplexes an den Stellen, wo hinein gedrückt wird, erhält man die inverse Struktur des eingesetzten PDMS-Stempels. Bei Verwendung von Linienstrukturen, bei denen die Linienbreite der der Abstände dazwischen entspricht, spielt dies keine Rolle. Möchte man allerdings ein Gitter auf dem Substrat erzeugen, so benötigt man einen Stempel, der entsprechend säulenförmige oder quadratische Erhöhungen hat, wodurch in den Zwischenräumen das Gitter durch den Verdrängungsmechanismus erzeugt werden kann.

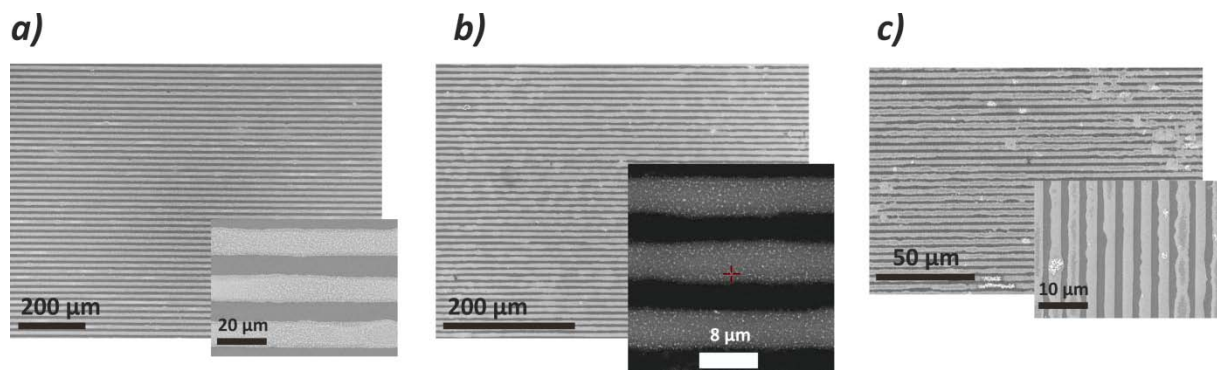


**Abb. 27:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer Linienstruktur mit 5  $\mu\text{m}$  Linienbreite und 5  $\mu\text{m}$  Abstand von der komplett übertragenen Struktur von 1 cm x 1 cm und entsprechende Vergrößerung sowie die REM-Aufnahme an einer Stelle auf der Linie zur Verdeutlichung der Kompaktheit (a), EDX-Mapping der Elemente Silber (rot), Silizium (grün) und Sauerstoff (blau) (b).

Mit Hilfe dieser Verdrängungsmethode ist es im Gegensatz zum Mikrokontaktdrucken gelungen, eine Strukturierung des Glassubstrates über die gesamte Fläche des Stempels (1 cm x 1 cm) zu erhalten (Abb. 27a). Diese Strukturen konnten allerdings nur durch eine relativ lange Druckzeit von 600 s erzielt werden. Während dieser Zeit kam es zum Auskristallisieren des Komplexes aufgrund des Verdampfens der Lösungsmittel. Dies wirkte sich negativ auf die Strukturierung aus. Deshalb wurde dem Komplex ein geringer Anteil von *tert*-Butylpyrrolidon zugesetzt, welches durch die ähnliche Struktur zum 2-Pyrrolidon keine oder kaum Auswirkungen auf die Komplexbildung haben sollte, doch durch den Einbau von Alkylgruppen die Kristallisation des Systems hemmen sollte. Mit einem Gewichtsanteil von 10 Gew-% bezogen auf die Menge von 2-Pyrrolidon konnte dieser Effekt erreicht werden. Der Komplex kristallisierte während des Druckprozesses nicht vorzeitig aus, was die Ausbildung der gewünschten Strukturen realisierbar machte.

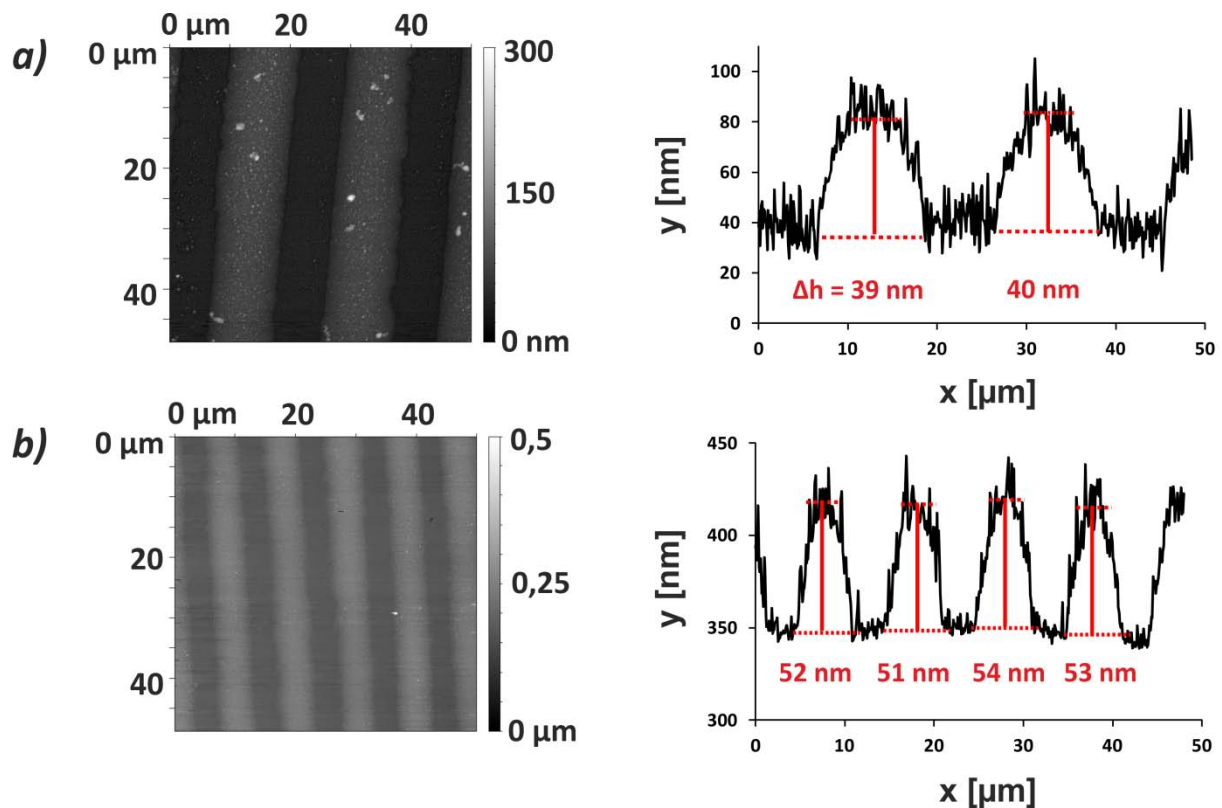
Vergrößert man die Ansicht der lichtmikroskopischen Aufnahme von Abb. 27a, so kann man die regelmäßige Linienstruktur erkennen. Eine REM-Aufnahme an einer Stelle direkt auf der Linie zeigt, dass die Silberstrukturen analog zu den kompakten Dünnschichten sehr dicht und homogen sind, was eine gute Voraussetzung für die Leitfähigkeit entlang der Linien darstellt. Die orts aufgelöste EDX-Analyse zeigt erneut, dass sich das Silber tatsächlich nur auf den Linien und nicht in den Zwischenräumen befindet (Abb. 27b). Zum Vergleich wurden die Elemente Silizium und Sauerstoff, welche vom Glassubstrat resultieren, abgerastert. Diese konnten entsprechend nur in den Zwischenräumen detektiert werden. Schwach sichtbare Intensitäten der Elemente auf den Linien sind auf die geringe Höhe der erzeugten Silberlinien im Nanometerbereich zurückzuführen, welche unterhalb der Eindringtiefe des Elektronenstrahls liegt. Zusätzlich fällt auf, dass die Linien zwar geringfügige Unebenheiten in ihrer Breite aufweisen, weitestgehend aber kein Verlaufen, wie bei den Proben aus dem Mikrokontaktdrucken, zeigen. Deshalb wurde versucht mit dem Verdrängungsdruckverfahren kleinere Strukturen zu drucken. Abb. 28 zeigt die REM-Aufnahmen von 10  $\mu\text{m}$  (a), 5  $\mu\text{m}$  (b) sowie 2  $\mu\text{m}$  (c) breiten Linien. Bei den ersten beiden Proben war es ohne weiteres möglich, die komplette Fläche mit regelmäßigen Strukturen zu bedrucken. Bei der letzten Probe mit einer Linienbreite von 2  $\mu\text{m}$  traten dann ähnliche Schwierigkeiten wie beim  $\mu\text{cp}$ -Prozess auf: Man kann zwar an vielen Stellen noch die Linien erkennen, doch wird in (c) deutlich, dass diese teilweise schon zusammenlaufen. Bei noch geringeren Strukturen im Submikrometerbereich konnten dann lediglich vereinzelte Linien erkannt werden. Das Komplexsystem  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  konnte somit mit dem Verdrängungsmechanismus nur für strukturierte Schichten bis 5  $\mu\text{m}$  genutzt werden, dennoch konnten im Gegensatz zum  $\mu\text{cp}$ -Prozess regelmäßige Linienstrukturen mit einer zehnfach kleineren Linienbreite erfolgreich gedruckt werden.





**Abb. 28:** REM-Aufnahmen von Linienstrukturen unterschiedlicher Linienbreite, welche mit dem Verdrängungsmechanismus gedruckt wurden: *a)* 10 µm, *b)* 5 µm sowie *c)* 2 µm Linienbreite.

Von den Proben mit 10 µm sowie 5 µm Linien, welche über die komplett bedruckte Fläche regelmäßige Strukturierung aufwiesen, wurden AFM-Aufnahmen zur Bestimmung der Höhe der Linien aufgenommen. Abb. 29 zeigt die entsprechenden AFM-Bilder sowie die daraus ermittelten Höhenprofile. In beiden Fällen ist erkennbar, dass die Linien keine scharfen Kanten besitzen, wie sie durch den Stempel eigentlich vorgegeben sein sollten, sondern sie zeigen eine abgerundete Form. Dies kann sowohl am Druckprozess selbst als auch an der Nachbehandlung der gedruckten Strukturen liegen. Beim Druckprozess selbst können etwaige Faktoren wie Viskosität der Lösung, Umgebungstemperatur sowie Luftfeuchtigkeit eine Rolle spielen. Scharfe Kanten sind beispielsweise bei wässrigen, wenig viskosen Systemen mit relativ geringem Feststoffgehalt kaum möglich. Der hydrophile Präkursor wird vom hydrophoben PDMS-Stempel „abgestoßen“ und muss seine Oberflächenenergie minimieren. Dies geschieht durch die Ausbildung runder Formen.



**Abb. 29:** AFM-Aufnahmen von 10  $\mu\text{m}$  (a) sowie 5  $\mu\text{m}$  (c) breiten Linienstrukturen sowie die daraus erstellten Höhenprofile zur Bestimmung der mittleren Linienhöhen (b und d).

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher das Lösungsmittel verdunstet, einen großen Einfluss auf die Güte der Strukturen hat. Bei zu schnellem Verdampfen verschmieren die Strukturen bereits während des Druckprozesses. Bei unvollständigem Verdampfen des Lösungsmittels durch die Anwesenheit von zu viel Wasser hingegen ziehen sich die Strukturen nach Entfernen des Stempels wieder zusammen. In beiden Fällen können keine homogenen Linienstrukturen erhalten werden.

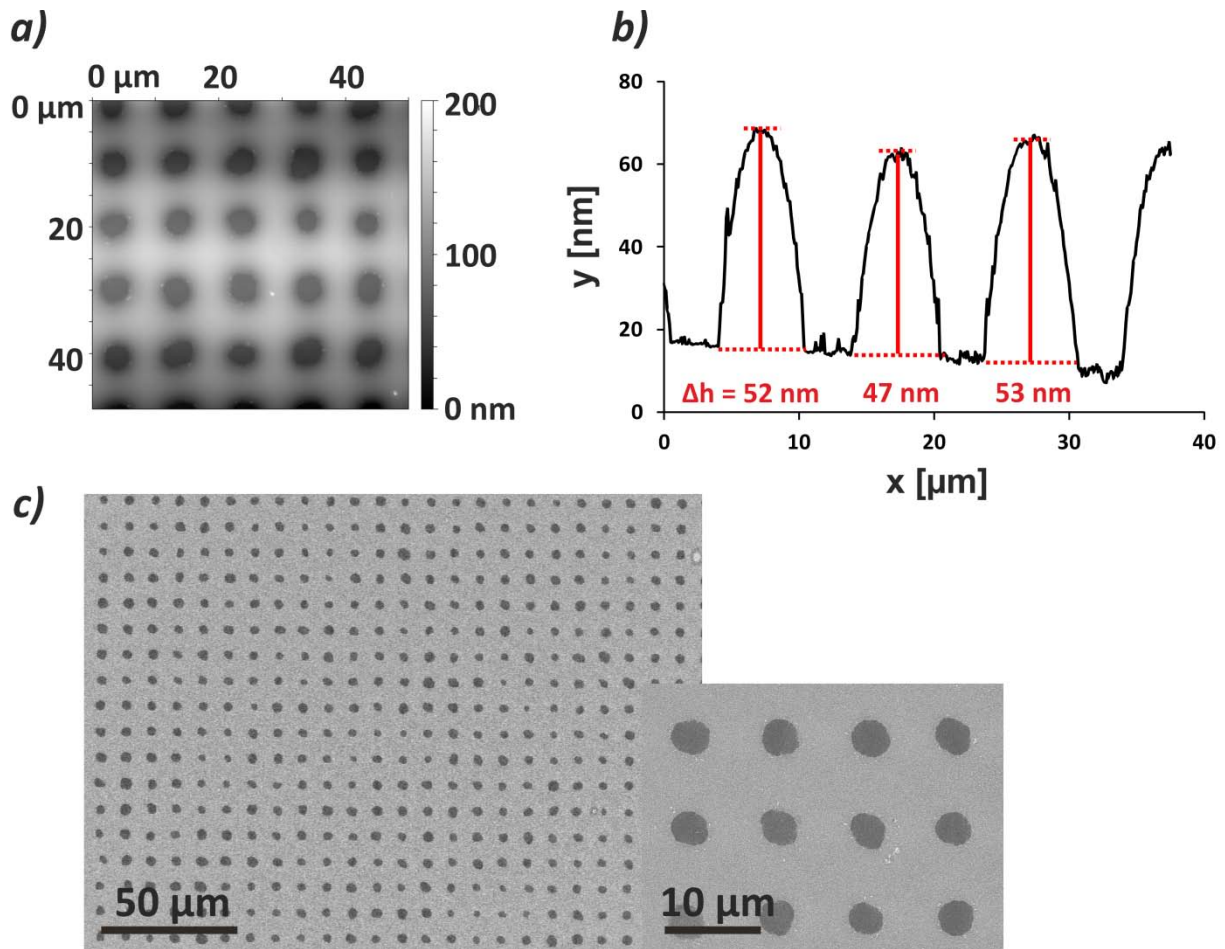
Auch die Nachbehandlung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Struktur. Durch die UV-Behandlung des Komplexes kommt es in der UV-Box zusätzlich zu einer Wärmeentwicklung. Der Schmelzpunkt des reinen Liganden 2-Pyrrolidon liegt bei  $< 25^\circ\text{C}$ . Sobald ein Teil des Silberkomplexes zu Silber(0) reduziert wurde und der Ligand wieder freigelegt wird, besteht demnach die Möglichkeit, dass die Strukturen etwas verlaufen. Dies hat einen zusätzlichen Einfluss auf die Güte der Linien. Zum anderen hat dies natürlich auch Auswirkungen auf die Höhe der Strukturen, welche sich reduziert, wenn die Linien nach außen verlaufen. Das wird auch bei Betrachtung der Höhenprofile deutlich. Die Schichtdicke der kompakten Filme lag bei 100 nm. Die mittlere Höhe der Linien in dem Fall liegt bei 40 nm (10  $\mu\text{m}$ ) bzw. 50 nm (5  $\mu\text{m}$ ), was wesentlich geringer ist.



Zur Ermittlung der Widerstände konnte hier nicht die Vier-Punkt-Methode angewandt werden, da die Messspitzen erstens wesentlich größer als die einzelnen gedruckten Strukturbreiten sind und zweitens gerade bei den Linien keine Verbindung zwischen allen vier Messspitzen besteht. Um dennoch den Widerstand der Proben zu ermitteln, wurden diese an jeweils zwei Enden über die komplette Seite mit Silberleitlack kontaktiert und es wurde dann der Widerstand über eine Distanz von 1 cm zwischen den Kontakten, welcher alle Linien erfasste, mittels Zwei-Punkt-Methode gemessen.

Für die 10  $\mu\text{m}$  breiten Linien konnten damit Widerstände von bis zu 30  $\Omega$  ermittelt werden, für die 5  $\mu\text{m}$  breiten Linien bis zu 25  $\Omega$ . Da es sich hierbei nicht direkt um einen Flächenwiderstand handelt, sondern lediglich um den Widerstand zwischen zwei Kontakten, ist es nicht möglich durch Multiplikation mit der Schichtdicke den spezifischen elektrischen Widerstand zu errechnen. Da dieser allerdings materialspezifisch ist, sollte er bei vergleichbarer Schichtqualität dem der kompakten Schicht entsprechen.

Neben den Linienstrukturen ist es mit diesem System durch die Verwendung eines Stempels mit regelmäßig angeordneten Quadraten auch gelungen Gitterstrukturen zu drucken. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt. Die REM-Aufnahme des großen Ausschnittes (c) soll verdeutlichen, dass es auch mit dieser Stempelart möglich war, große Fläche zu bedrucken. Nach Optimierung des Druckprozesses hinsichtlich Kontaktlevel und Druckzeit ist es gelungen, die komplette Stempelfläche von 1 cm x 1 cm zu strukturieren. Allerdings zeigen sowohl die AFM- als auch die REM-Aufnahme (a und c), dass es durch Verlaufen oder nicht vollständiger Verdrängung der Strukturen auch hier nicht zur Ausbildung von scharfen Kanten kommt. Der Stempel hat eine Struktur von regelmäßigen Quadraten mit 5  $\mu\text{m}$  Kantenlänge sowie 5  $\mu\text{m}$  Abstand zwischen diesen vorgegeben. Auf dem Substrat sind allerdings runde Löcher durch den Verdrängungsmechanismus entstanden, welche aber auch etwa einen Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  aufweisen und alle separiert voneinander sind, sodass man durchaus noch von einer erzeugten Gitterstruktur sprechen kann. Für die Ermittlung der Dicke der gedruckten Strukturen wurde erneut ein Höhenprofil aus den AFM-Aufnahmen erstellt. Analog den Linienstrukturen sind die gemittelten Höhen der Stegbreiten angegeben. Man erhält somit eine mittlere Höhe von ca. 50 nm. Die Messung der Widerstände erfolgte ebenfalls durch die Kontaktierung an zwei Stellen mittels Silberleitlack, zwischen denen dann der Widerstand bestimmt wurde. Es konnten dabei Werte bis zu 15  $\Omega$  erreicht werden.



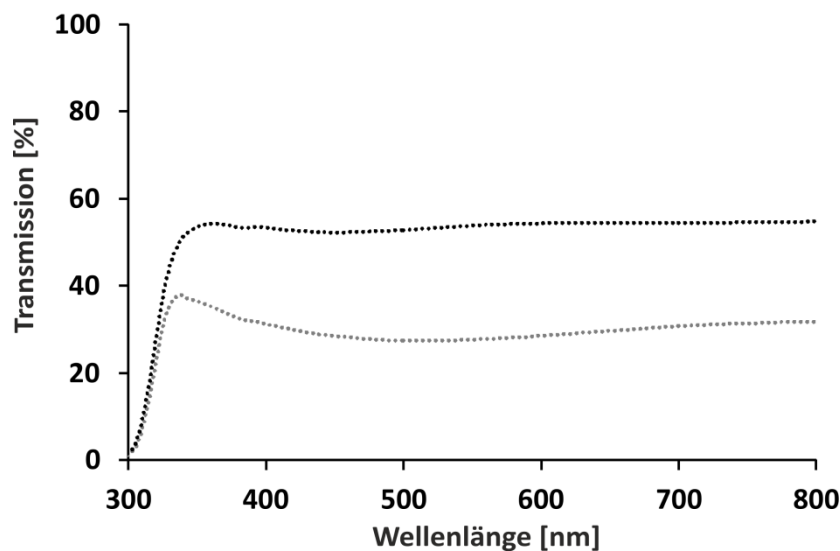
**Abb. 30:** Darstellung einer AFM-Aufnahme einer Gitterstruktur mit 5 μm Lochdurchmesser und 5 μm Abstand (a) mit dem daraus ermittelten Höhenprofil (b) sowie eine REM-Aufnahme dieser Struktur, welche das Bedrucken einer großen Fläche verdeutlicht (c).

Da es bei den strukturierten Schichten nicht möglich ist, den spezifischen elektrischen Widerstand zu bestimmen, können lediglich die Widerstände, welche zwischen zwei Kontakten bestimmt wurden, miteinander verglichen werden. Es wird deutlich, dass für die Gitterstrukturen mit bis zu 15 Ω geringere Widerstände ermittelt wurden als mit den Linienstrukturen (bis zu 25 – 30 Ω). Dies hängt damit zusammen, dass eventuell auftretende Fehlstellen wie zum Beispiel die Unterbrechung an einigen Stellen bei den Linienstrukturen einen sehr viel größeren Effekt auf den Widerstand ausüben. Ist eine Linie auch nur an einer Stelle unterbrochen, kann über diese Linie kein Stromfluss erfolgen. Anders verhält es sich bei einem Gitter, dort können Strukturfehler durch Querverbindungen mit anderen Linien ausgeglichen werden.

Um die strukturierten Silberschichten später als Elektrodenmaterialien für die Herstellung eines Elektrolumineszenzbauteils zu nutzen, ist eine gewisse Transparenz der Elektroden notwendig. Zur Quantifizierung dieser wurden Transmissionsspektren im sichtbaren

Wellenlängenbereich des Lichts zwischen 300 nm und 800 nm aufgenommen. Abb. 31 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen anhand einer 10  $\mu\text{m}$  Linienstruktur (schwarz) sowie einer 5  $\mu\text{m}$  Gitterstruktur (grau). Wie zu erwarten war, liegen die Transmissionswerte lediglich im semitransparenten Bereich bei etwa 50 – 55 % für die Linienstruktur sowie 30 – 35 % für das Gitter. Da bei dem Gitter sowohl horizontale als auch vertikale Silberlinien vorhanden sind, ist eine größere Fläche mit Silber bedeckt, was die geringere Transmission erklärt. Würde man eine sehr gute Transparenz mit Transmissionswerten über 80 % erreichen wollen, wären die Strukturierung im Nanometerbereich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts oder weitaus größere Abstände zwischen den Linien nötig.

Damit die Schichten als Elektroden für Lumineszenzbauteile eingesetzt werden können, sollte die Semitransparenz ausreichen, um dennoch sichtbar Elektrolumineszenz beobachten zu können.

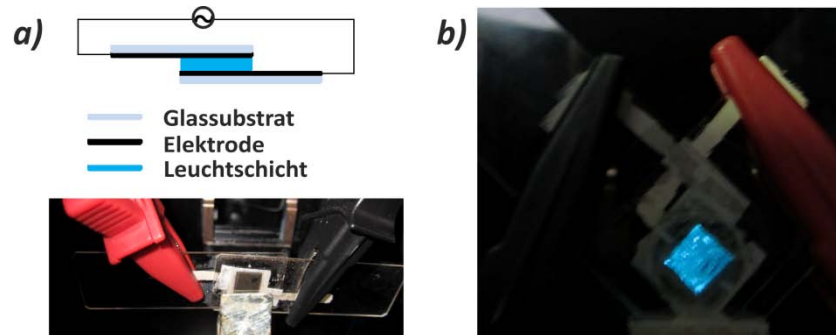


**Abb. 31:** Darstellung der Transmissionsspektren einer Probe mit 10  $\mu\text{m}$  breiten Linien (schwarz) sowie einer Gitterprobe mit 5  $\mu\text{m}$  Stegbreite (grau).

#### 4.1.4 Herstellung eines Elektrolumineszenzbauteiles mit strukturierten Silberelektroden aus $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$

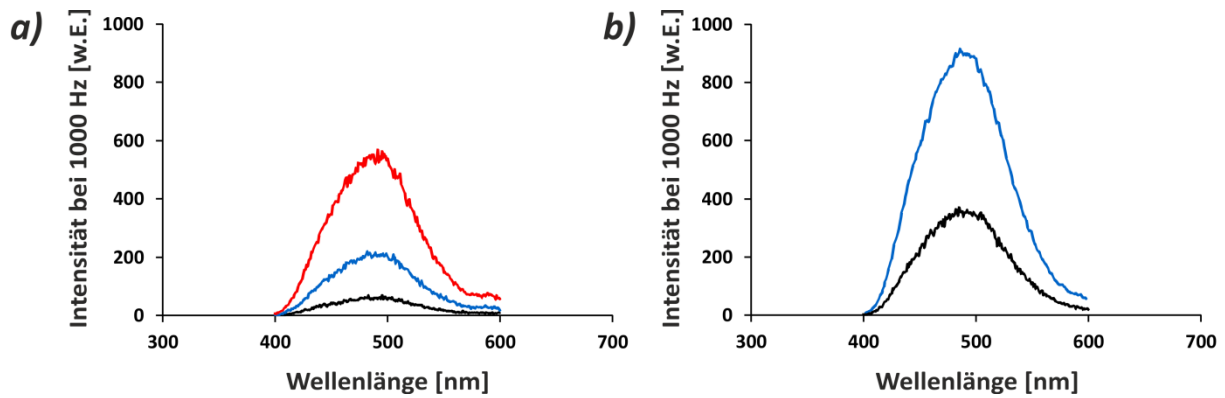
Die Anwendung der strukturierten Silberschichten als transparente Elektroden sollte modellhaft an elektrolumineszierenden Bauteilen, welche im Rahmen der Arbeit selbst hergestellt wurden, gezeigt werden. Dafür wurde ein Demonstrator, wie in Abb. 32 a) dargestellt, gebaut, indem zwischen zwei mit Silber beschichtete Glasobjektträger eine Leuchtstoffschicht integriert wurde. Das Foto eines solchen Bauteils ist in Abb. 32 links unten

zu sehen. Kontaktiert man die beiden Elektroden und legt eine (hochfrequente) Wechselspannung an, so erzeugt man die Anregung von Elektronen in der Leuchtstoffschicht, deren Emission man als blaues Leuchten sehen kann (Abb. 32b).



**Abb. 32:** Schematischer Aufbau sowie Foto eines hergestellten EL-Bauteils (a), welches durch Anlegen einer Spannung eine blaue Lumineszenz erzeugt (b).

Um diese Lumineszenz zu messen, wurden Emissionsspektren mithilfe eines Fluoreszenzspektrometers aufgenommen. Abb. 33 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Auf der linken Seite (a) sind die Emissionsspektren eines EL-Bauteils abgebildet, welches aus zwei durch ein Gitter strukturierte Elektroden gebaut wurde, wohingegen das rechte Spektrum (b) aus zwei linierten Elektroden ( $10\ \mu\text{m}$  Linienbreite) resultiert. Die Emission wurde bei beiden Bauteilen unter den gleichen Messbedingungen untersucht. Vergleicht man die Intensitäten, ist klar zu erkennen, dass das Bauteil mit linierten Elektroden eine wesentlich höhere Intensität bei gleicher angelegter Spannung zeigt. Dies resultiert aus der höheren Transparenz der Linienstrukturen verglichen mit den Gitterstrukturen (Abb. 31). Um eine übermäßige Belastung des Detektors zu vermeiden, konnte bei dem Bauteil mit linienförmigen Elektroden eine Messung mit einer angelegten Spannung von 300 V nicht durchgeführt werden. Ein Vergleich der Intensitäten beider Bauteile ist jedoch ohnehin nur bedingt möglich. Neben der angesprochenen Transparenz der Elektroden hat die Schichtdicke der Leuchtstoffschicht einen großen Einfluss auf die Intensität. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher untersucht. Es sollte lediglich gezeigt werden, dass es mit den hergestellten strukturierten Silberschichten prinzipiell möglich ist, einen solchen Demonstrator zu bauen. Die potentielle Anwendung der strukturierten Schichten als transparente Elektroden konnte erfolgreich verdeutlicht werden.

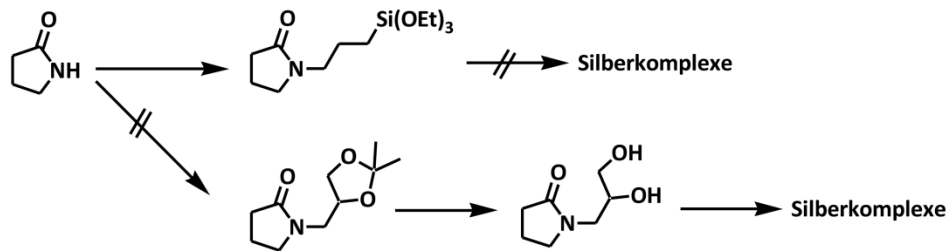


**Abb. 33:** Lumineszenz eines EL-Bauteils mit Gitterelektroden (a) und Linienelektroden (b) bei unterschiedlich angelegten Spannungen (schwarz: 200 V, blau: 250 V, rot: 300 V).

#### 4.1.5 Bifunktionelle Linker für die Metallkomplexierung sowie eine verbesserte Substratanbindung

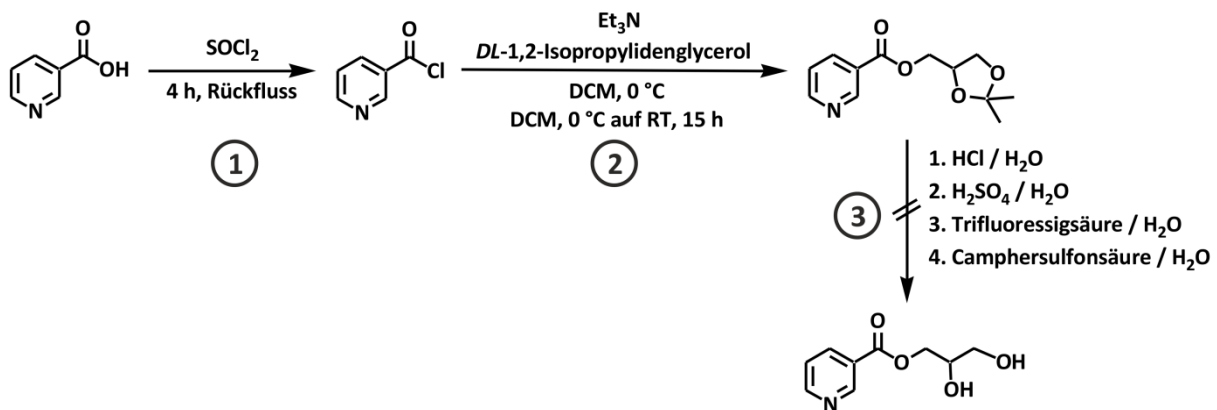
Für die Entwicklung neuer, druckbarer Silbertinten sollten im Rahmen dieser Arbeit auch bifunktionelle Linker synthetisiert werden, welche zum einen für die Komplexierung von Silber geeignet sind und zum anderen funktionelle Gruppen enthalten, welche eine gute Anbindung an das Substrat ermöglichen.

Da für die angewandten Druckverfahren Glassubstrate verwendet wurden, lag die Anbindung von Silanol- und Diolgruppen an das 2-Pyrrolidon nahe. Aufgrund von freien Si-OH-Gruppen sollten diese Funktionalitäten eine hohe Affinität zur Glasoberfläche besitzen. Abb. 34 zeigt die Reaktionsschemata zu den gewünschten funktionalisierten Produkten. Im Falle des funktionalisierten Silanols (obere Reaktionsroute) konnte zwar das Produkt erfolgreich synthetisiert werden, jedoch führte die Komplexierung des Linkers mit Silber bei Zusammengabe der beiden Komponenten zu einer sofortigen Reduktion des Metalls. Im Falle der Diolfunktionalisierung (untere Reaktionsroute) konnte bereits das Zwischenprodukt nicht isoliert werden. Daher konnten beide Varianten nicht als Tinte für den Druckprozess sowie die Herstellung dünner Silberschichten getestet werden.



**Abb. 34:** Schematische Darstellung zur Modifikation von 2-Pyrrolidon mit funktionellen Gruppen zur verbesserten Glasanbindung.

Die Funktionalisierung mit einer Diolgruppe wurde in weitergehenden Versuchen an anderen potentiellen Linkern untersucht. Als geeignete Ausgangsverbindung diente dabei Nikotinsäure (Abb. 35), welche sich durch die Anwesenheit des Stickstoffatoms für die Komplexierung von Silber eignet und mit der Säuregruppe eine Einheit für die Einführung weiterer funktioneller Gruppen aufweist. In Kapitel 2.3 (Abb. 5) wurde bereits gezeigt, dass es der Gruppe um *Abu-Youssef* gelang, verschiedene Funktionalitäten an die Nikotinsäure anzubinden und anschließend Silber zu komplexieren. <sup>[84]</sup>



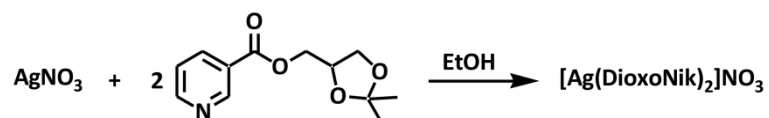
**Abb. 35:** Schematische Darstellung zur Modifikation von Nikotinsäure mit funktionellen Gruppen zur verbesserten Glasanbindung.

Durch die Aktivierung mit Thionylchlorid (Stufe 1) und die anschließende Reaktion mit *DL*-1,2-Isopropylidenglycerol (Stufe 2) konnte die Vorstufe des Diolproduktes, das (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnicotinat (kurz: DioxoNik), erfolgreich synthetisiert werden (Abb. 35). Zur Isolierung des Diols sollte nun lediglich die säurekatalysierte Spaltung des Acetals von Nöten sein (Stufe 3). Wie aus Abb. 35 ersichtlich, wurde dies unter Verwendung verschiedener Reagenzien versucht. Jedoch führte keine der eingesetzten Säuren zum gewünschten Produkt. Bei der Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure sowie der Camphersulfonsäure kam es teilweise bis komplett zur Spaltung des Esters,

wodurch die anfangs eingesetzte Nikotinsäure neben dem *DL*-1,2-Isopropylidenglycerol wieder isoliert wurde. Beim Einsatz der Trifluoressigsäure kam es ebenfalls zu einem Produktgemisch, welches jedoch nicht vollständig identifiziert werden konnte. Ein weiteres Problem dieser Reaktion stellte die Isolierung des Produktes dar. Bei einer nicht vollständigen Esterspaltung konnte zwar das Produkt synthetisiert werden, jedoch ist es aufgrund der sehr hohen Löslichkeit nicht gelungen, das Diol als saubere Verbindung aus der wässrigen Phase zu isolieren. Ähnlich der Funktionalisierung von 2-Pyrrolidon gelang es hier also nicht, das Diol als reaktive Gruppe für die Anbindung an Glas einzuführen. Dennoch war die Anbindung des *DL*-1,2-Isopropylidenglycerols an die Nikotinsäure erfolgreich. Es stand daher mit dem DioxoNik ein alternativer funktioneller Ligand für die Komplexierung von Silber zur Verfügung, dessen Potential als Tinte für weiche lithographische Verfahren getestet werden konnte.

#### 4.1.6 Strukturelle Charakterisierung des Komplexes $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$

Das synthetisierte (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnikotinat (kurz: DioxoNik), welches im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, konnte erfolgreich für die Herstellung von molekularen Silberpräkursoren eingesetzt werden. Durch die Umsetzung des Nikotinats mit Silbernitrat im Verhältnis 2:1 konnte mit Hilfe einer Behandlung im Ultraschallbad eine klare ethanolische Lösung hergestellt werden (Abb. 36). Aus dieser fielen nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur farblose nadelförmige Kristalle aus, welche untersucht wurden. Die entsprechenden kristallographischen Daten, die durch Einkristallstrukturanalyse gewonnen wurden, sind der Tab. 6 zu entnehmen.



**Abb. 36:** Schematische Darstellung der Reaktion von Silbernitrat mit (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnikotinat zur Herstellung des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ .

**Tab. 6:** Kristallographische Daten und Informationen zur Strukturverfeinerung der Verbindung [Ag(DioxoNik)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>.

	[Ag(DioxoNik) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>11</sub>
Formelgewicht	644,38 g/mol
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å)
Temperatur	20 °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 20,9571(6)$ Å $b = 6,7832(2)$ Å $c = 20,0197(6)$ Å $\beta = 95,744(2)^\circ$
Zellvolumen	2831,63(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1,512 g cm <sup>-3</sup>
F(000)	1320
Messbereich $\theta$	0,98° bis 26,34°
$h,k,l$ -Bereich	$-26 \leq h \leq 25$ $-8 \leq k \leq 8$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl der gemessenen Reflexe	16608
Anzahl unabhängiger Reflexe / davon [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5692 / 2972
Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$	98,3 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	5692 / 11 / 367
$R_{\text{int}}$	0,0354
Goodness of fit gegen $F^2$	1,017
finale $R$ Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0489$ $wR_2 = 0,1448$
$R$ Indizes (alle Reflexe)	$R_1 = 0,1064$ $wR_2 = 0,1831$
maximale und minimale Restelektronendichte	0,644 und -0,541 eÅ <sup>-3</sup>



**Tab. 7:** Ausgewählte intra- und intermolekulare Atomabstände und Winkel der Verbindung [Ag(DioxoNik)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>.

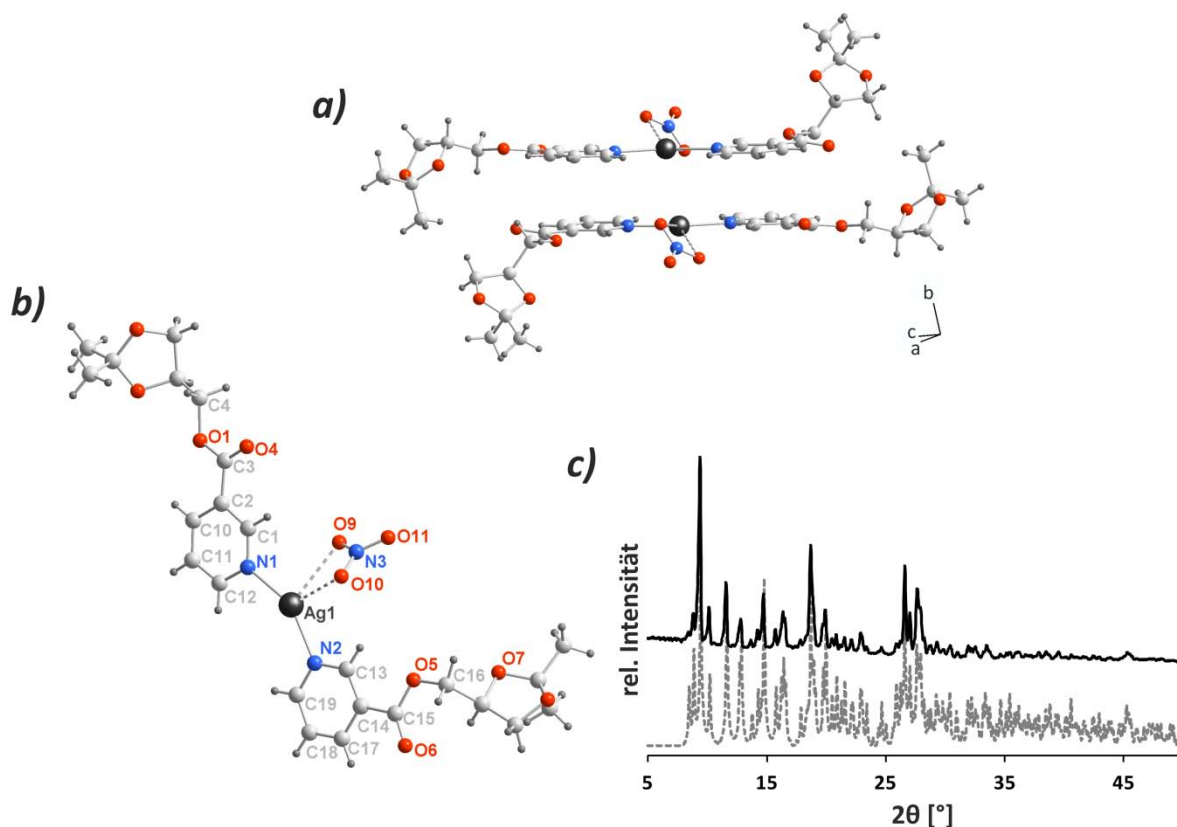
Atomabstand		Winkel	
Ag1-N1	2,19(4) Å	N1-Ag1-N2	150,1(2)°
Ag1-N2	2,18(4) Å	Ag1'-Ag1-Ag1''	167,4(1)°
Ag1-O9	2,69(5) Å		
Ag1-O10	2,69(5) Å		
Ag1-Ag1'	3,31(1) Å		
Ag1-Ag1''	3,52(1) Å		

Die Struktur der Verbindung [Ag(DioxoNik)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> mit der Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>AgN<sub>3</sub>O<sub>11</sub> konnte in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle gelöst werden. Eine Formeleinheit beinhaltet ein Molekül [Ag(DioxoNik)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> des Komplexes und ein Nitratanion. Die Silberatome sind von zwei Stickstoffatomen der zwei Nikotinatliganden koordiniert. Aufgrund des Bindungswinkels von 150,1(2)° (N1-Ag1-N2) (Tab. 7) kann man von einer verzerrt linearen Koordinationsgeometrie um das Silberatom sprechen (Abb. 37b). Die Verzerrung des Winkels kann durch die schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Silberatom und dem Sauerstoffatom des Nitratanions erklärt werden. Die Bindungslängen Ag-N liegen in einem engen Bereich von 2,18(4) – 2,19(4) Å, während der Abstand zwischen Silber- und Sauerstoffatom mit 2,69(5) Å wesentlich höher ist (Tab. 7). Die beiden Pyridinfragmente des jeweiligen Nikotinats und das Silberkation liegen koplanar vor. Der Diederwinkel zwischen dieser Pyridin-Silberatom-Pyridin Ebene und dem Nitratanion beträgt 128,7°. Die Dioxolanringe des Nikotinatliganden wiederum weisen eine halbe Sesselkonformation auf und liegen dadurch nicht in der angesprochenen Ebene Pyridin-Silberatom-Pyridin. Aufgrund der freien Drehbarkeit um C-C Einfachbindungen kommt es zu einer gewissen Fehlordnung in der Struktur.

Der Komplexaufbau ist vergleichbar mit dem in Abb. 5 (Kap. 2.3) dargestellten Silberkomplex, welcher Ethylnicotinat als Ligand enthält. Auch in diesem Komplex findet man eine lineare N-Ag-N Koordination und eine nur sehr geringe Wechselwirkung der Silberatome mit den Nitrationen. Durch die N-Ag-N Koordination steht damit die integrierte Funktionalität für weiterführende Reaktionen zur Verfügung.

Die Komplexmoleküle untereinander sind parallel zur (101)-Ebene gepackt (Abb. 37a). Der intermolekulare Abstand der Silberatome in der Ebene liegt zwischen 3,31(5) Å und 3,52(1) Å. Die Stabilisierung der Struktur entlang der kristallographischen *c*-Achse ist durch verschiedene intermolekulare, schwache C-H...O Wechselwirkungen gewährleistet (Tab. 8). Weiterhin wurde auch hier das berechnete Pulverdiffraktogramm aus den Einkristalldaten mit dem gemessenen einer Pulverprobe verglichen. Abb. 37c) zeigt, dass diese beiden sehr

gut übereinstimmen. Teilweise vorhandene Unterschiede in den Reflexintensitäten können ähnlich des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  auf die Vorzugsorientierung der nadelförmigen Kristalle in der Pulverprobe zurückgeführt werden.

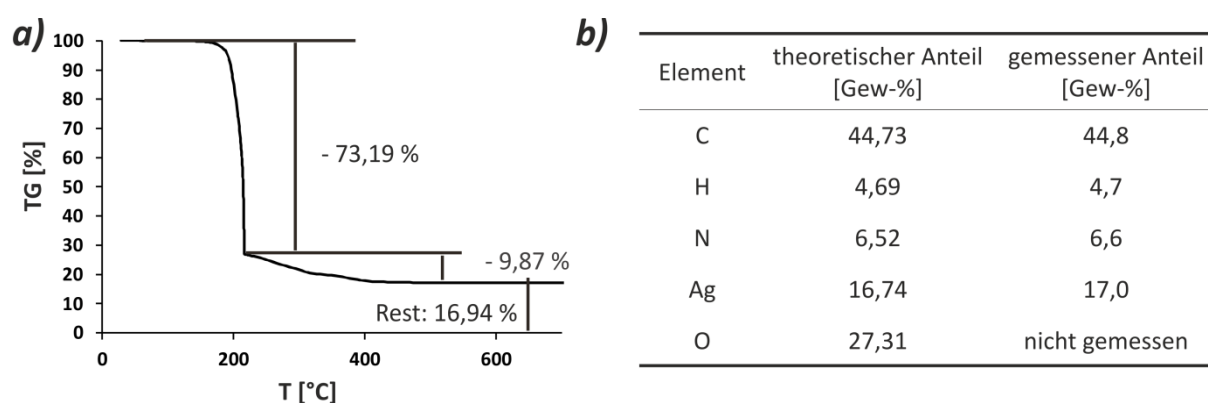


**Abb. 37:** Darstellung der Struktur  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ , dessen Moleküle untereinander parallel zur (101)-Ebene gepackt sind (a); die Silberatome sind verzerrt linear von den Stickstoffatomen zweier Nikotinatliganden (N1, N2) koordiniert (b); Vergleich des Röntgendiffraktogramms (c) des synthetisierten Materials (schwarz) mit dem aus der Einkristallstruktur berechneten (grau gestrichelt).

**Tab. 8:** Schwache intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  mit folgenden Symmetrieoperationen um die äquivalenten Atome darzustellen:  $i = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ;  $ii = 1-x, 1-y, 1-z$ ;  $iii = x, 3/2-y, 1/2+z$ .

D--H...A	D - H	H...A	D...A	D-H...A
C(4)--H(4B)...O(11)i	0,97 Å	2,59 Å	3,34(1) Å	134°
C(10)--H(10A)...O(7)ii	0,93 Å	2,57 Å	3,31(1) Å	138°
C(17)--H(17A)...O(11)iii	0,93 Å	2,50 Å	3,36(1) Å	154°
C(19)--H(19A)...O(4)iii	0,93 Å	2,51 Å	3,17(1) Å	129°

Zur Unterstützung der Ergebnisse aus der Einkristallstrukturanalyse wurden von dem Komplex sowohl eine Elementaranalyse als auch eine TG-Analyse durchgeführt. Abb. 38 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die Elementaranalyse (b) belegt die Zusammensetzung des Silberkomplexes als  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  und in Kombination mit dem Pulverdiffraktogramm die Phasenreinheit der gesamten Probe, da hier nicht nur ein Kristall, sondern ein gemörstertes Pulver analysiert wurde. Die thermogravimetrische Analyse (Abb. 38a) zeigt den Zerfall des Komplexes an. Ähnlich dem Pyrrolidonsystem entweicht der eingesetzte Ligand dem System bei knapp über  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , sodass eine spätere Temperaturnachbehandlung der reduzierten Schichten bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ausreicht. Der Zerfall des Komplexes findet in zwei Stufen statt, wobei zunächst der Ligand DioxoNik entweicht und danach das Nitrat. Die Restsubstanz könnte als elementares Silber identifiziert werden, wobei die Restmasse sehr gut mit dem aus der Elementaranalyse bestimmten Gehalt an Silber korreliert. Man kann somit von einer vollständigen Zersetzung des Komplexes sprechen. Die bei den Dünnschichten angewandte Reduktion mittels UV-Strahlung vor der Temperaturbehandlung sollte auch hier die Temperatur der vollständigen Zersetzung herabsetzen, da bereits durch die UV-Bestrahlung ein Großteil des Nitrats zersetzt wird.



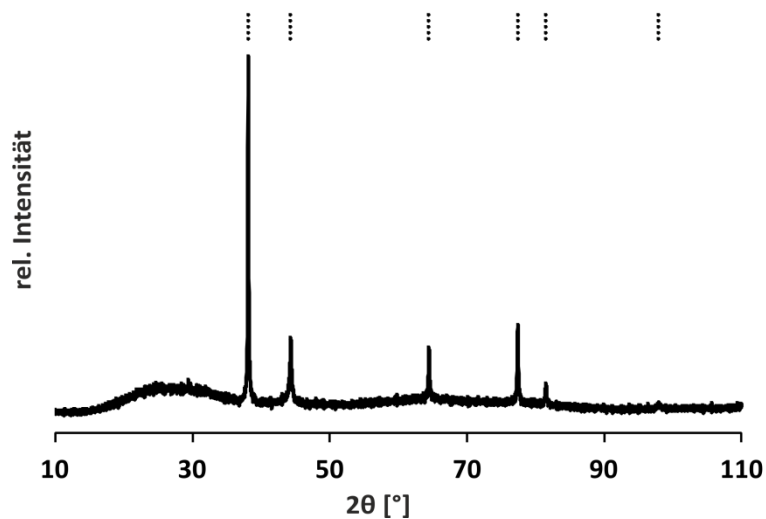
**Abb. 38:** Darstellung der thermogravimetrischen Analyse des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  (a) sowie die entsprechende Auswertung der Elementaranalyse (b)

#### 4.1.7 Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$ zu elementarem Silber

Analog zum System  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$  wurde die Reduktion des Silberkomplexes  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  anhand dünner Schichten untersucht. Die Beschichtung der Glassubstrate erfolge wie bereits bei den Versuchen in Kapitel 4.1.2 mittels Tauchbeschichtung (Abb. 21) und einer Herausziehgeschwindigkeit von  $6,5\text{ mm/s}$ , wobei als Beschichtungsflüssigkeit eine ethanolische Lösung mit einer Konzentration von  $0,67\text{ mol/l}$

verwendet wurde. Die Ergebnisse wurden durch Röntgendiffraktometrie an den Schichten sowie REM-Aufnahmen festgehalten.

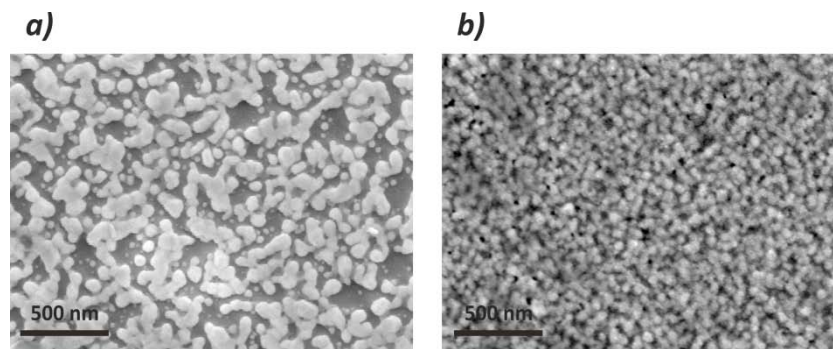
Bereits nach einer UV-Reduktionszeit von 20 min und einer anschließenden Temperaturbehandlung von 60 min bei 250 °C konnte eine vollständige Zersetzung des Komplexes zu elementarem Silber beobachtet werden (Abb. 39). Die sehr breite Erhöhung zwischen  $2\theta = 20^\circ$  und  $35^\circ$  resultiert erneut vom Glassubstrat. Allerdings konnten an diesen Proben nur vereinzelt an wenigen Stellen Widerstandswerte in einem breiten Bereich von 5 - 300  $\Omega$  gemessen werden.



**Abb. 39:** Röntgendiffraktogramm einer Silberschicht, welche durch 20 minütige UV-Reduktion der Präkursorsschicht und 60 minütiges Tempern bei 250 °C erhalten wurde; die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlagen der Silber-Referenz (ICSD [4 783]).

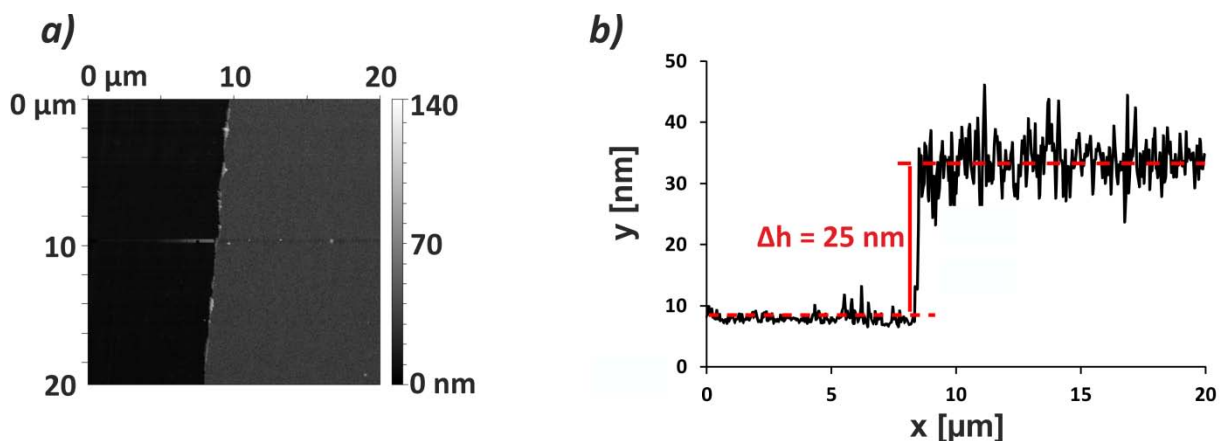
Der Grund für die unzureichende Leitfähigkeit der Proben, welche nur 20 min UV-reduziert wurden, wird in Abb. 40a ersichtlich. Die REM-Aufnahme der entsprechenden Schicht zeigt eine sehr große Inhomogenität. Der Dünnsfilm zeigt lediglich größere Silberinseln, welche nicht durchgängig miteinander verbunden sind. Dadurch kommt es nicht zur Ausbildung einer kompakten Schicht, weshalb der Widerstand über die komplette Probe sehr hoch ist. Erst bei einer UV-Reduktionszeit von 40 min konnte die Ausbildung einer kompakten Schichte realisiert werden (Abb. 40b). Die REM-Aufnahme zeigt, dass hier nicht einzelne, teilweise verwachsene große Silberpartikel nebeneinander vorliegen, sondern ein kompakter Film, vergleichbar mit der 20 minütig UV-reduzierten Proben des Pyrrolidonsystems, gebildet werden konnte. An diesen Proben war es nun auch möglich, geringe Widerstände auf der gesamten beschichteten Fläche zu erreichen. Die gemessenen Flächenwiderstände mittels Vier-Punkt-Methode lagen in einem sehr engen Bereich zwischen 0,7  $\Omega$  und 2,0  $\Omega$ . Damit

konnten mit diesem System die Flächenwiderstände im Vergleich zum Pyrrolidonsystem sogar noch um einiges verringert werden.



**Abb. 40:** REM-Aufnahmen von Schichten, welche 20 min (a) sowie 40 min (b) UV-reduziert wurden, beide Proben wurden 60 min bei 250 °C nachbehandelt.

Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächenmorphologie sowie der Schichtdicke der hergestellten Silberfilme wurden erneut AFM-Messungen an Ritzkanten aufgenommen. Um auszuschließen, dass durch das Skalpell lediglich die Silberschicht abgetragen und nicht in das Substrat geritzt wurde, wurden drei Messungen an verschiedenen Stellen angefertigt. Abb. 41a zeigt ein AFM Bild, auf dem rechts von der Kante die hergestellte Silberschicht zu sehen ist. Man kann dem Bild entnehmen, dass der Film sehr homogen und somit die Oberflächenrauheit gering ist. Abb. 41b zeigt ein Höhenprofil, auf dem die Schichtdicke des Films gemessen wurde. Die Schichtdicke beträgt  $\Delta h = 25 \text{ nm}$ .



**Abb. 41:** AFM Aufnahme einer 40 minütig UV-reduzierten Schicht an einer Ritzkante, welche mit einem Skalpell erzeugt wurde (a) und das daraus ermittelte Höhenprofil, welches die Schichtdicke der Probe zeigt (b).

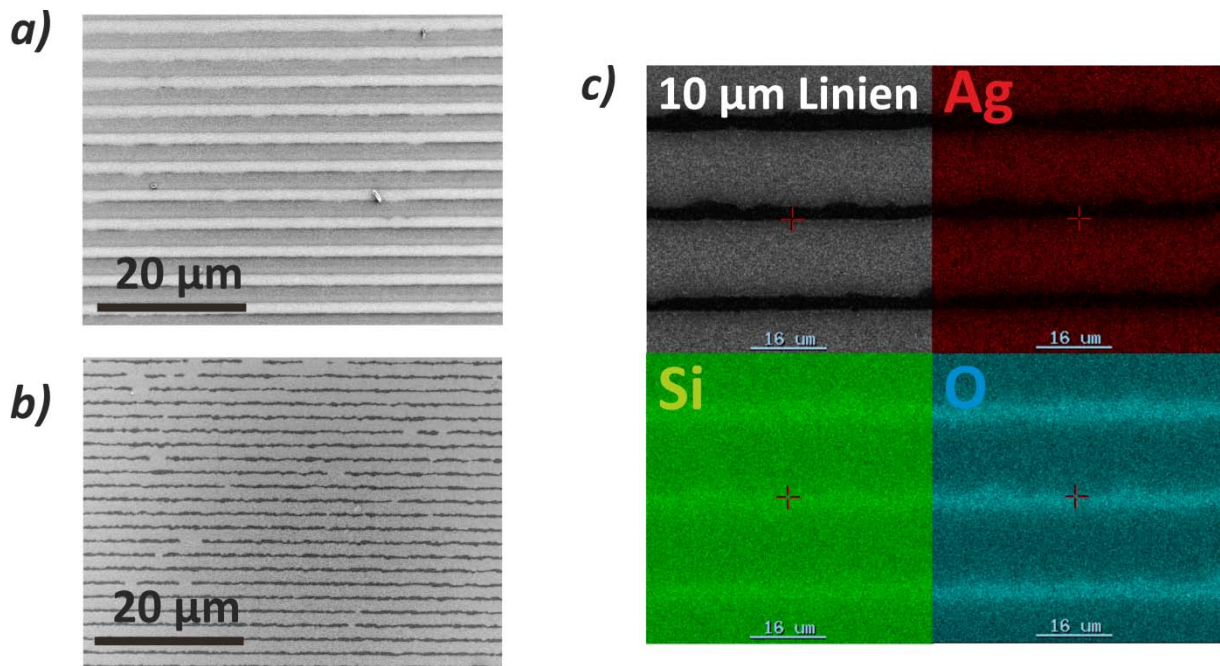
Mit der Software *Gwyddion* wurden eine mittlere Rauheit von  $R_a = 3,1 \text{ nm}$  sowie die quadratische Rauheit mit  $R_q = 4,7 \text{ nm}$  berechnet. Diese Werte stehen im Einklang mit dem

engen Messwertbereich der Flächenwiderstände im Bereich von 0,7 – 2,0  $\Omega$ . Die Auswertung des Höhenprofils ist in Abb. 41b zu sehen. Die Mittelung über die beiden Flächen ergibt einen Höhenunterschied von 25 nm, welcher der Schichtdicke der hergestellten Silberfilme entspricht. Dieser Wert konnte durch Messungen an mehreren Ritzkanten der gleichen Proben im Bereich von  $\pm 2-4$  nm bestätigt werden. Durch die Kenntnis der Flächenwiderstände sowie der Schichtdicke ist es nun möglich den spezifischen elektrischen Widerstand der Proben zu ermitteln. Es ergibt sich ein Wert, der im Bereich von  $1,75 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  ( $1,75 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ) bis  $5,0 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  ( $5,0 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ) liegt. Vergleicht man diese Werte nun erneut mit dem Festkörper Silber ( $1,587 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ), zeigt sich, dass die hergestellten Silberfilme ausgehend vom Komplex  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  hervorragende elektrische Eigenschaften aufweisen. Der spezifische Widerstand des Festkörpers Silber konnte annähernd erreicht werden. Der minimal gemessene Wert ist lediglich um einen Faktor drei höher als der in der Literatur angegebene Wert. Es konnte somit ein System gefunden werden, welches sich leicht zu Silber(0) reduzieren lässt und lediglich eine moderate Temperaturnachbehandlung erfordert. Dadurch wurde neben dem Pyrrolidonsystem ein weiterer silberhaltiger Komplex entwickelt, welcher sich als Tinte in weichen Druckverfahren eignen sollte.

#### 4.1.8 Herstellung strukturierter Schichten aus $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$

Analog dem System  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$  sollte auch der Komplex  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  als Tinte für die beiden angewandten Druckprozesse getestet werden. Dafür wurden sowohl rein ethanolische Lösungen als auch ethanolische Lösungen mit Zusatz eines geringen Anteils an Wasser bzw. DL-1,2-Isopropylidenglycerol hergestellt. Bei Anwendung des Mikrokontaktdruckens war analog zum Pyrrolidonsystem der Stempelübertrag das wesentliche Problem, wodurch mit keiner der genannten Lösungsmittelgemische strukturierte Schichten hergestellt werden konnten.

Deshalb wurde auch hier der alternative Verdrängungsmechanismus bevorzugt. Unter Verwendung der rein ethanolischen Lösungen war es zwar prinzipiell möglich eine Strukturierung zu erhalten, allerdings gelang über die keine vollständige Verdrängung des Komplexes zwischen den Linien über die gesamte Stempelfläche, was die REM-Aufnahme in Abb. 43a verdeutlicht.

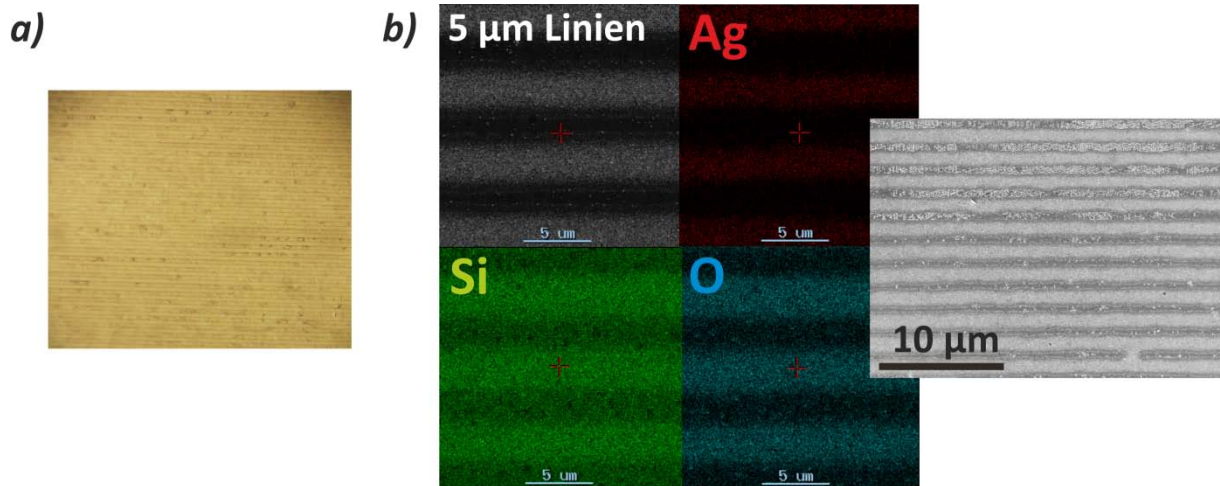


**Abb. 42:** REM-Aufnahmen (*a* und *b*) sowie ein EDX-Mapping (*c*) von Silberlinien aus rein ethanolischer Lösung.

Des Weiteren kam es auch hier teilweise zum Verlaufen der Strukturen, was im REM-Bild aus Abb. 43b sowie dem entsprechenden EDX-Mapping (Abb. 43c) deutlich wird. Nach Vorgabe des Stempels sind 10 µm breite Linien mit ebenfalls 10 µm Abstand zwischen diesen zu erwarten, jedoch zeigen die Analysen sehr viel breitere Linien und dementsprechend wesentlich geringere Abstände dazwischen. Neben der unvollständigen Verdrängung sowie dem Verlaufen der Strukturen gelang es hier nicht, eine Strukturierung über die gesamte Stempelfläche zu erreichen. Beide Problematiken könnten erneut an der zu schnellen Verdampfung des Ethanols während des Druckprozesses liegen.

Aus diesem Grund wurde versucht, ein weniger schnelles Verdampfen durch den Zusatz von 5 Gew-% Wasser bzw. *DL*-1,2-Isopropylidenglycerol zu erzielen. Im Fall des Wasserzusatzes konnten keine strukturierten Schichten hergestellt werden. Zwar sahen die Strukturen vor der UV-Behandlung unter dem Lichtmikroskop recht vielversprechend aus (Abb. 43a), doch konnte man nach der UV-Reduktion keine Strukturierung mehr erkennen. Der Zusatz von Wasser brachte daher keine Verbesserung.





**Abb. 43:** Mikroskopische Aufnahme einer strukturierten Schicht aus ethanolischer Lösung mit Wasserzusatz vor der UV-Reduktion (a) sowie eine REM-Aufnahme mit EDX-Mapping von Silberlinien aus ethanolischer Lösung mit Zusatz von *DL* 1,2 Isopropylidenglycerol (b).

Aufgrund der gleichen Struktur von *DL*-1,2-Isopropylidenglycerol mit der Seitenkette des DioxoNik wurde versucht, dieses Molekül anstelle von Wasser zuzusetzen. Auch hier wurde ein Massenanteil von 5 Gew-% bezogen auf Ethanol gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 43d dargestellt. Sowohl in der REM-Aufnahme als auch in dem zugehörigen EDX-Mapping kann man zwar eine leichte Verbesserung der Verdrängung erkennen, da die Abstände zwischen den Linien wesentlich größer sind (vorgegeben waren 5 µm Linienbreite und 5 µm Abstand), dennoch konnte auch hier keine vollständige Verdrängung erzielt werden. Man kann immer noch deutliche Rückstände zwischen den Linien erkennen. Durch die weitere Erhöhung des Massenanteils an *DL*-1,2-Isopropylidenglycerol konnte keine Verbesserung, sondern eher eine Verschlechterung der Verdrängung beobachtet werden. Dies kann an der zusätzlichen Erhöhung der Viskosität des Systems liegen, was sich ebenfalls negativ auf die Verdrängung auswirkt. Analog zu den rein ethanolischen Lösungen konnten mit den Lösungsmittelgemischen zudem keine kompletten Strukturierungen über die gesamte Stempelfläche erhalten werden. Man muss daher festhalten, dass mit dem System  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  als Tinte noch nicht die gewünschten homogenen Strukturierungen erzeugt werden konnten. Aus diesem Grund war es auch nicht sinnvoll, die Schichten hinsichtlich ihrer Transparenz und Leitfähigkeit zu untersuchen, was eine Voraussetzung für die Einschätzung und Anwendung der Schichten als transparente Elektrodenmaterialien dargestellt hätte.



#### 4.1.9 Zusammenfassung zu Organo-Silber-Komplexen als Präkursoren für dünne Silberschichten

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Organo-Silber-Komplexe als potentielle Tintenmaterialien für die Anwendung in weichen lithographischen Verfahren mit anschließender Umwandlung in elementares Silber vorgestellt. Die erste Verbindung ist ein sehr einfach zugänglicher Komplex aus den jeweils kommerziell erhältlichen Komponenten Silbernitrat und 2-Pyrrolidon. Durch Reaktion der beiden in einem wässrig-ethanolischen Milieu bei Raumtemperatur wurde eine Präkursorlösung erzeugt, welche über Tauchbeschichtung als kompakter Film auf ein Glassubstrat aufgetragen werden konnte. Die anschließende UV-Reduktion und eine moderate Temperaturnachbehandlung bei 250 °C lieferte kompakte Silberschichten, welche einen spezifischen elektrischen Widerstand von bis zu  $6,5 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$  aufwiesen. Durch Übertragung dieses Konzepts der kompakten Schichten konnten mittels des Verdrängungsmechanismus, welcher eine alternative Methode zum klassischen Mikrokontaktdrucken darstellt, regelmäßige Linien- und Gitterstrukturen auf Glassubstraten gedruckt werden. Diese zeigten Widerstände bis zu 25-30  $\Omega$  für die Linienstrukturen und bis zu 15  $\Omega$  für die Gitterstrukturen. Durch ihre Semitransparenz im Bereich von 30-35 % (Gitter) und 50-55 % (Linien) war es möglich, diese strukturierten Schichten als semitransparente Elektrodenmaterialien zu testen. Dazu wurden EL-Bauteile hergestellt, welche durch Anlegen einer Spannung zwischen je zwei Elektroden eine Lumineszenz der integrierten Leuchtschicht hervorriefen, was die potentielle Eignung strukturierter Silberschichten als transparente Elektrodenmaterialien belegt.

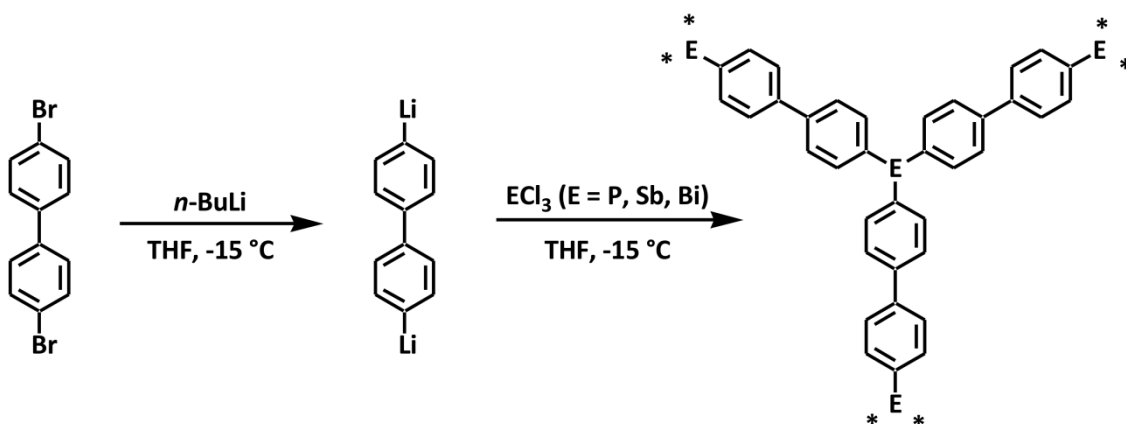
Der zweite vorgestellte Komplex war durch die Reaktion von Silbernitrat und (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnikotinat (kurz: DioxoNik) im ethanolischen Milieu zugänglich. Der Ligand DioxoNik wurde zunächst in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Wie von dem ersten Komplex  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  konnte auch von diesem die Kristallstruktur am Einkristall gelöst werden. Ähnlich zum Pyrrolidonsystem wurde die Verbindung  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  als Tintenmaterial für weiche Druckprozesse mit anschließender Umwandlung in elementares Silber getestet. Dazu wurden auch hier zunächst kompakte Silberdünnschichten hergestellt. Durch einen Tauchbeschichtungsprozess konnten dünne Filme erzeugt werden, welche nach der UV-Reduktion und einer moderaten Temperaturnachbehandlung bei 250 °C kompakte Silberschichten mit einer Schichtdicke von 25 nm und einem spezifischen elektrischen Widerstand von bis zu  $1,75 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  aufwiesen. Mit diesem System war es also möglich, dünne kompakte Silberfilme herzustellen, welche einen Widerstand im Bereich vom Festkörper Silber ( $1,587 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ) zeigen. Die Strukturierung der Schichten mittels weicher Druckmethoden gestaltete sich allerdings schwierig, wodurch lediglich eine partielle

Strukturierung der gesamten Stempelfläche gelang. Eine weitere Optimierung des Druckprozesses ist somit notwendig um die gewünschte Strukturierung zu erhalten.

## 4.2 Elementorganische Gerüstverbindungen als funktionelle Materialien für heterogen katalysierte organische Reaktionen

### 4.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung von EOF-4, EOF-5 und EOF-17

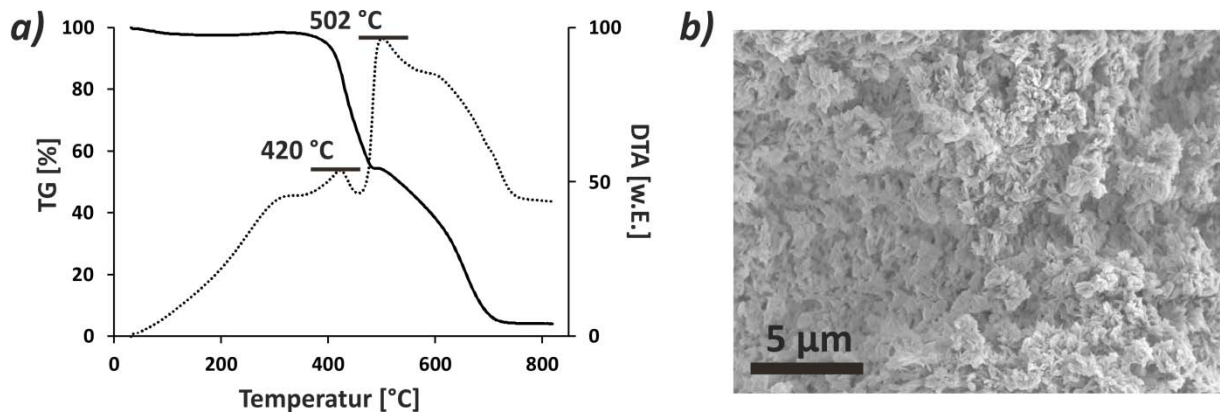
Ein Großteil der bisher bekannten EOFs ist über den in Abb. 44 schematisch dargestellten Reaktionsmechanismus zugänglich, so auch die hier synthetisierten Materialien EOF-4<sup>[130]</sup> (Antimon), EOF-5<sup>[130]</sup> (Bismut) sowie EOF-17 (Phosphor). Durch die zweifache Lithiierung des Linkers 4,4'-Dibrombiphenyl kommt es zunächst zu einem Halogen-Metall-Austausch und die lithiierte Spezies wird gebildet. Durch anschließende Reaktion dieser Spezies mit dem entsprechenden Chlorid der Elemente Phosphor, Antimon oder Bismut entsteht die gewünschte Gerüstverbindung.



**Abb. 44:** Schematische Darstellung der Synthese von EOF-4 (Sb), -5 (Bi) und -17 (P).

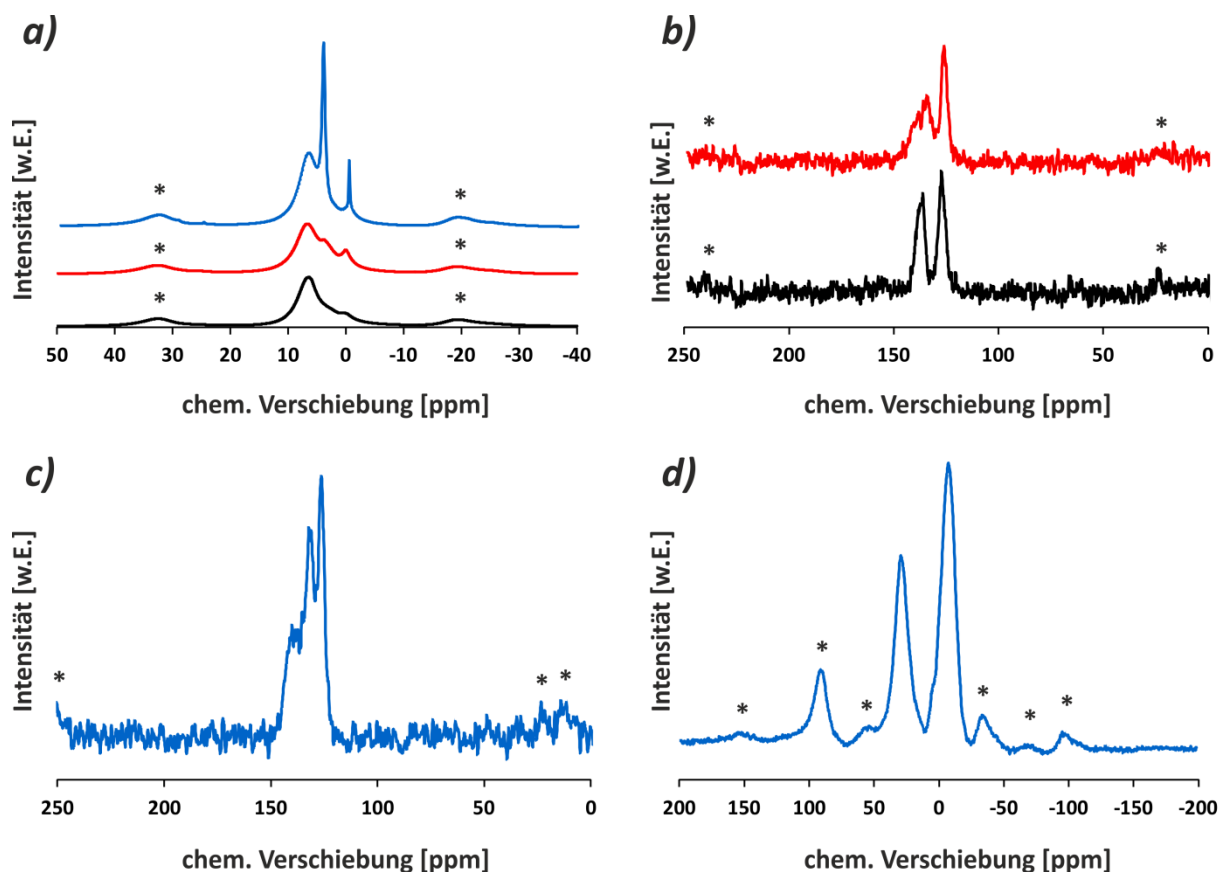
Alle drei Materialien sind röntgenamorph, was auf die kinetisch kontrollierte Reaktionsführung der Lithiierung zurückzuführen ist und auch charakteristisch für die bisher bekannten EOFs ist. Zudem sind die Netzwerke nur sehr geringe oder nicht in gängigen Lösungsmitteln löslich, was die Charakterisierung der Verbindungen erschwert. Die strukturellen Informationen wurden daher lediglich aus Festkörper-NMR sowie IR-Spektren gewonnen. Die thermische Stabilität sowie die Partikelmorphologie wurden mittels DTA/TG und REM untersucht. Dies ist exemplarisch für EOF-17 in Abb. 45 dargestellt. Das phosphorhaltige Netzwerk zeigt eine thermische Stabilität bis 360 °C (a) und ist daher vergleichbar mit dem Si-Analogon EOF-2.<sup>[4]</sup> Die Zersetzung der organischen Komponenten findet in zwei Schritten statt, was auf eine unvollständige Quervernetzung deutet, sodass sich zunächst die nicht quervernetzten und erst dann die quervernetzten Bestandteile zersetzen. Die REM-Aufnahme (b) zeigt eine für EOF-Materialien typische unregelmäßige,

aggregierte Partikelmorphologie, welche für ein dendritisches Wachstum spricht. Die analogen Materialien basierend auf Antimon und Bismut (ohne Abbildung) zeigen ähnliches Verhalten, lediglich die thermische Stabilität ist ein wenig geringer, sodass die Zersetzung bei EOF-4 / EOF-5 bereits bei 300 / 220 °C beginnt.



**Abb. 45:** Darstellung der DTA/TG-Analyse (a) und eines REM-Bildes (b) von EOF-17.

Abb. 46 zeigt die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen. In a) sind die jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der Materialien EOF-5 (Bi, schwarz), EOF-4 (Sb, rot) und EOF-17 (P, blau) dargestellt. Das in allen drei Produkten deutliche Signal, welches zwischen 6,5 ppm und 7,0 ppm zu sehen ist, ist den Wasserstoffatomen der aromatischen Einheiten zuzuordnen.<sup>[154]</sup> Zudem weisen die Produkte bei etwa 0,2 – 0,5 ppm ein Signal auf, welches von EOF-5 über -4 bis -17 stärker ausgeprägt ist. Dieses zeigt die Anwesenheit von Wasserstoffatomen aliphatischer Substituenten an. Die starke Tieffeldverschiebung resultiert aus der Anwesenheit der Elemente Phosphor bzw. Antimon und Bismut. Man kennt dieses Phänomen normalerweise von aliphatischen Silanen wie beispielsweise TMS, welches ein Signal bei 0 ppm zeigt.<sup>[154]</sup> Ein weiterer Peak ist bei etwa 3,8 ppm zu erkennen. Im Falle des Bi-EOFs (schwarz) ist dieser kaum oder gar nicht zu sehen. Bei der Probe des Sb-EOFs (rot) ist er schon als deutliche Schulter zu erkennen und im Falle des P-EOFs (blau) ist es sogar der intensivitätsstärkste Peak. Ein Signal bei dieser Verschiebung kann auf das Vorhandensein von Element-OH-Gruppen schließen lassen.

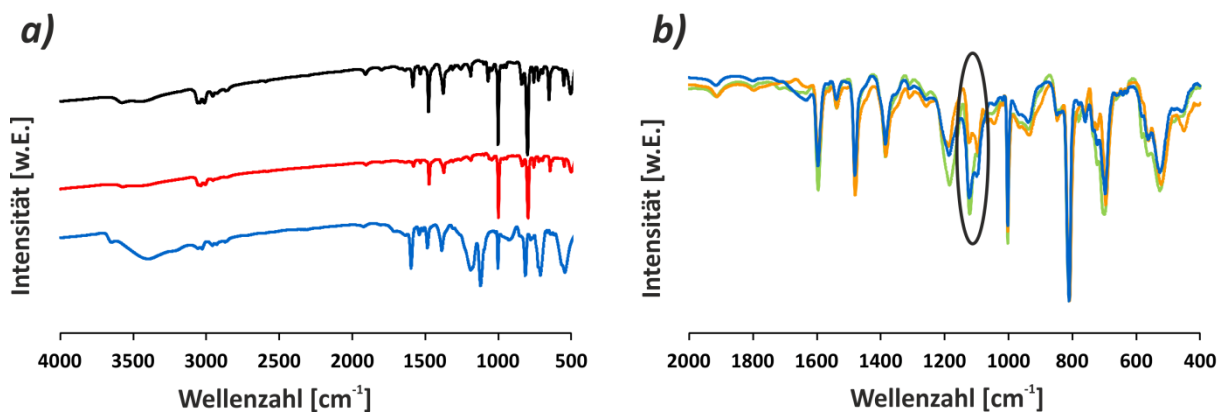


**Abb. 46:** Festkörper-NMR Spektren der Materialien EOF-4 (rot), EOF-5 (schwarz) und EOF-17 (blau), wobei in (a) die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren aller Materialien abgebildet sind, in (b) und (c) die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren und in (d) das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von EOF-17; die mit Stern gekennzeichneten Signale entsprechen messbedingten Rotationsseitenbändern.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der synthetisierten Materialien (Abb. 46b und c) zeigen lediglich deutliche Signale im Bereich von 120 - 140 ppm, welche in allen Verbindungen auf die aromatischen C-Atome des biphenylischen Linkers zurückzuführen sind.<sup>[154]</sup> Eventuell erwartete Signale von aliphatischen C-Atomen unterhalb 40 ppm, welche von einer Reaktion mit *n*-BuLi resultieren könnten, sind nur bedingt ersichtlich. Es sind bei 11,8 ppm und 23,8 ppm zwei Signale vorhanden, welche den aliphatischen Gruppen zugeordnet werden können. Diese werden allerdings von Rotationsseitenbändern (\*) überlagert, welche von den intensiven Linien der aromatischen Kohlenstoffatome stammen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Abb. 46d) des Materials EOF-17 zeigt zwei deutliche Signale bei 29,4 ppm und -7,8 ppm, welche auf zwei Phosphoratome mit unterschiedlicher Umgebung schließen lassen. Die strukturell ähnliche monomere Verbindung Triphenylphosphin weist ein charakteristisches Signal bei -6 ppm auf, wobei ihre oxidierte Form  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$  ein entsprechendes Signal bei 27 ppm zeigt.<sup>[154]</sup> Dementsprechend kann man die beiden Signale der polymeren Gerüstverbindungen dem dreifach arylischen P-Atom sowie seiner oxidierten Form

zuordnen. Des Weiteren kann das Signal bei 29,4 ppm auch auf ein vierfach koordiniertes positiv geladenes Phosphorion zurückgeführt werden.<sup>[138][155]</sup> Es ist also davon auszugehen, dass es während der Synthese zur partiellen Oxidation des Phosphors aufgrund seiner sehr starken Affinität zur Ausbildung von P-O-Doppelbindungen gekommen ist.

Zur Unterstützung der Resultate aus den NMR-Spektren wurden IR-Spektren aufgenommen (Abb. 47). Zum einen belegen die Messungen in *a*) den erfolgreichen durchgeführten Halogen-Metall-Austausch aufgrund des Fehlens von C-Br-Banden ( $\nu_s$  bei  $671\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{as}$  bei  $760\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[156][157]</sup> Die Signale bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  zeigen erneut das Vorhandensein aliphatischer Substituenten, wie es auch durch die NMR Messungen bestätigt wurde, an. Diese könnten auf eine Reaktion reaktiver Moleküle mit *n*-BuLi während der Netzwerkbildung zurückgeführt werden. Neben diesen gering ausgebildeten Banden für aliphatische Substituenten sind auch die charakteristischen Signale für aromatische C-H-Gruppen zwischen  $3000$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.<sup>[154]</sup> Weiterhin ist vor allem im IR-Spektrum des P-EOFs eine Bande im Bereich von  $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche auf Hydroxygruppen im Material hinweist. Bereist die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren des P-EOFs zeigten ein sehr starkes Signal bei 3,8 ppm, welches auf die Anwesenheit von P-OH-Gruppen schließen ließ. Zudem ist bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des P-EOFs eine zusätzliche Bande, welche einer P=O-Schwingung zugeordnet werden kann.<sup>[154]</sup> Das Material EOF-17 scheint daher das am wenigsten oxidationsbeständige der drei Produkte zu sein.



**Abb. 47:** IR-Spektren der Materialien EOF-4 (rot), EOF-5 (schwarz) und EOF-17 (blau) (*a*); Ausschnitt der IR-Spektren mit unterschiedlicher Handhabung des Phosphor-EOFs (blau: allg. EOF-Synthese ethanolischer Soxhletreinigung und Lagerung unter Schutzgas, orange: Synthese vollständig sauerstofffrei ohne Soxhletreinigung, grün: zweiwöchige Lagerung der in orange gekennzeichneten Probe an Luft) (*b*).

Um die Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen etwas näher zu untersuchen, wurden ebenfalls IR-Spektren aufgenommen (Abb. 47*b*). Dabei entspricht die in orange dargestellte

Kurve einer Probe, welche komplett unter O<sub>2</sub>-Ausschluss gehandhabt wurde (Lösungsmittelentgasung, keine Soxhletreinigung mit Ethanol), das in grün dargestellte Spektrum entspricht der eben erwähnten Probe, welche zusätzlich zwei Wochen an Luft gelagert wurde und das in blau dargestellte Spektrum einer nach gängiger Methode unter Schutzgas synthetisierten Probe, welche zur Reinigung mit Ethanol soxhletiert und danach unter Schutzgas gelagert wurde. Von dieser wurden auch sämtliche NMR-Messungen angefertigt (Abb. 46). Die drei Spektren wurden auf die C=C-Schwingung bei 810 cm<sup>-1</sup> normiert, welche in allen Verbindungen gleich stark ausgeprägt sein sollte. Dies ermöglicht nun den Vergleich der Intensität der P=O-Schwingung bei 1100 cm<sup>-1</sup> (markierte Bande). Die im Idealfall völlig sauerstofffreie Probe (Abb. 47b orange) zeigt nur eine geringe Intensität des P=O-Signals, während nach zweiwöchiger Lagerung an Luft ein starker Intensitätsanstieg zu beobachten ist (grün). Die Probe, welche zur Reinigung über Nacht mit EtOH soxhletiert wurde, zeigt ebenfalls eine relativ stark ausgeprägte P=O-Bande. Für weitere Untersuchungen hinsichtlich Physisorptionseigenschaften, welche im nächsten Kapitel ausgeführt sind, wurde dennoch die mit Ethanol soxhletierte Probe verwendet, da die beiden anderen EOFs ebenfalls so gereinigt wurden und somit ein besserer Vergleich der Materialien gewährleistet werden kann.

Schlussfolgernd aus den NMR- und IR-Untersuchungen kann festgehalten werden, dass alle drei Netzwerke vorwiegend aus biphenylischen Linkereinheiten bestehen. Dennoch kommt es nicht zur Ausbildung einer idealen Struktur, sondern der Reaktionsführung bedingt zu Fehlstellen wie den Einbau von aliphatischen Substituenten durch die Reaktion reaktiver Gruppen mit überschüssigem *n*-BuLi. Des Weiteren ist gerade im P-EOF die Ausbildung von P-O-Doppelbindungen sowie P-OH-Bindungen zu beobachten. Die P=O-Bindungen resultieren aus der sehr starken Oxidationsempfindlichkeit des Phosphors aufgrund seiner Affinität zur Ausbildung solcher P=O-Bindungen. Die Bildung der P-OH-Gruppen kann auf die Reaktion von vierfach koordinierten positiv geladenen P-Atomen während der Reaktion zurückgeführt werden.

#### 4.2.2 Physisorptionseigenschaften von EOF-4, EOF-5 und EOF-17

Um die synthetisierten EOFs hinsichtlich ihrer Physisorptionseigenschaften zu charakterisieren, wurden sowohl Stickstoff- als auch Wasserdampfphysorptionisothermen bis 1 bar aufgenommen. Aus den Isothermen der Stickstoffphysorption ist ersichtlich, dass alle drei Materialien eine Porosität aufweisen (Abb. 48a-c). Die Form der jeweiligen Isothermen kann auf eine Kombination von Typ I und Typ II nach der IUPAC-Klassifizierung zurückgeführt werden. Der steile Anstieg in der Stickstoffaufnahme bei geringen

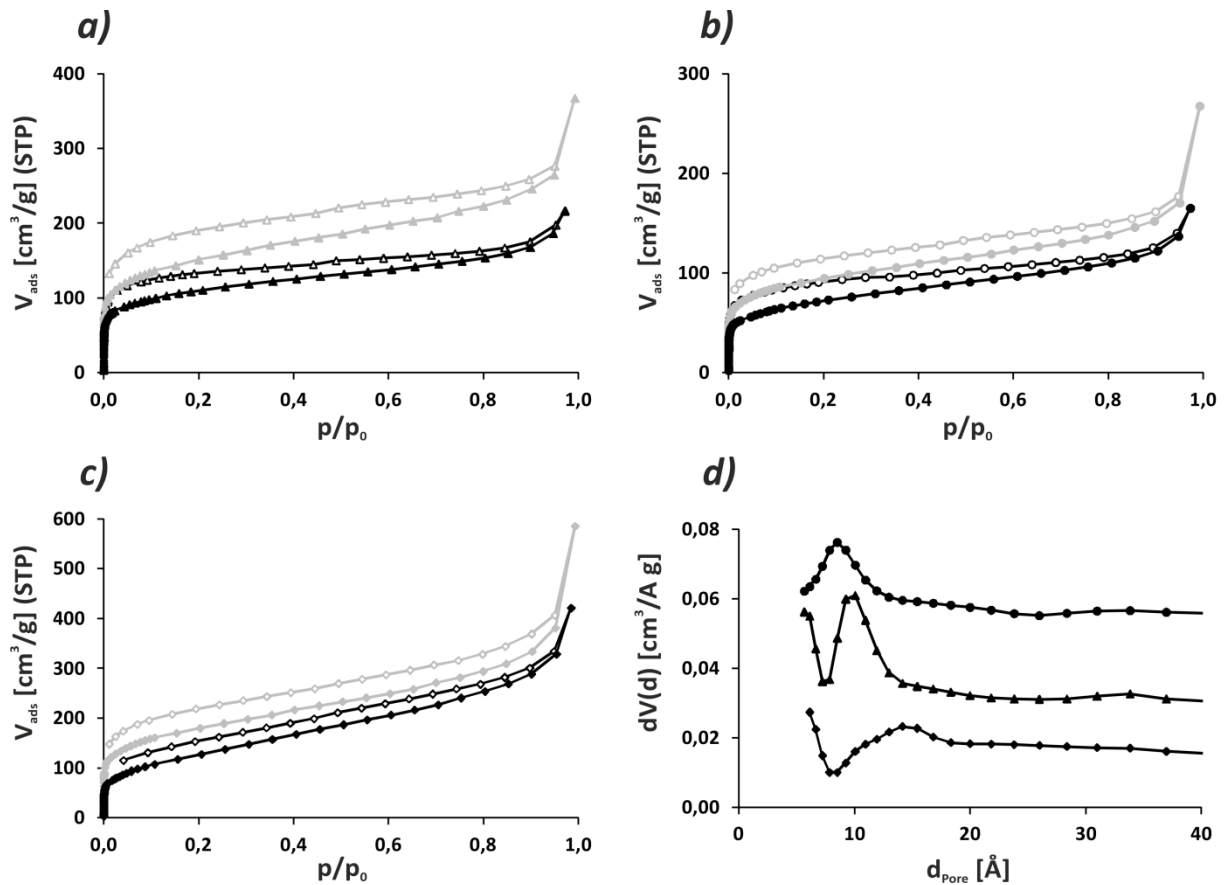
Relativdrücken gibt die Anwesenheit von Mikroporen an. Der stetige Anstieg ohne Erreichen eines Plateaus wiederum zeigt das Vorhandensein einer großen „äußeren Oberfläche“, welche durch kleine Partikel sowie durch Makroporen hervorgerufen werden kann. Dies wird vor allem durch den erneuten steileren Anstieg ab einem hohen Relativdruck von  $> 0,9$  deutlich. Des Weiteren zeigen die Isothermen aller Materialien eine Hysterese über den gesamten Druckbereich. Dieses Verhalten ist auf die Flexibilität des amorphen Netzwerkes zurückzuführen. Dieser Effekt wurde bereits in verschiedenen Publikationen beschrieben, welche sich ebenfalls mit porösen Polymeren beschäftigen.<sup>[145][144]</sup>

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte nach dem BET-Modell in einem Druckbereich von  $p/p_0 = 0,05-0,15$ . Dabei konnten für die konventionell im Vakuum getrockneten Proben Werte von  $423 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-4),  $260 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-5) sowie  $458 \text{ m}^2/\text{g}$  ermittelt werden (Tab. 9). Durch die Anwendung der überkritischen  $\text{CO}_2$ -Trocknung konnten die spezifischen Oberflächen in den Materialien sogar noch erhöht werden. In diesem Fall konnten durch die Mehrpunktanalyse Werte von  $541 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-4),  $340 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-5) sowie  $646 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-17) erhalten werden. Zudem zeigen alle drei Materialien eine breite Verteilung von hauptsächlich Mikroporen (Abb. 48d). Die Maxima nach der DFT-Auswertung liegen bei  $10 \text{ \AA}$  (EOF-4),  $8,5 \text{ \AA}$  (EOF-5) sowie  $14 \text{ \AA}$  (EOF-17). Das totale Porenvolumen ( $V_{\text{Stickstoff}}$ ) der EOFs wurde bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,95$  bestimmt. Dieser Wert wurde gewählt, da die Isothermen bei  $p/p_0 > 0,95$  erneut einen steileren Anstieg aufweisen, welcher auf die eventuelle interpartikuläre Kondensation von Stickstoff deuten kann. Diese sollte für die Bewertung der Porenvolumina ausgeschlossen werden. Die totalen Porenvolumina zeigen Werte von  $0,288 \text{ cm}^3/\text{g}$  für EOF-4,  $0,211 \text{ cm}^3/\text{g}$  für EOF-5 und  $0,589 \text{ cm}^3/\text{g}$  für EOF-17 (Tab. 9).

**Tab. 9:** Auflistung der Eckdaten aus den Physisorptionsmessungen.

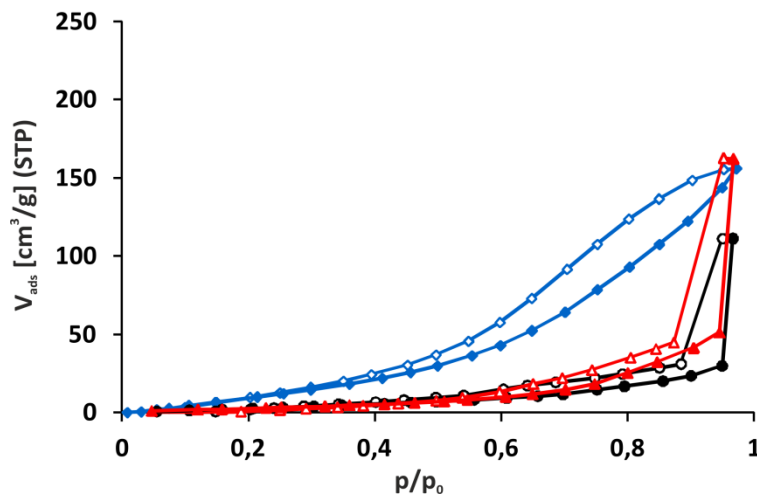
		EOF-4	EOF-5	EOF-17
spez. OF (konventionell)	$[\text{m}^2/\text{g}]$	423	260	458
spez. OF (überkritisch)	$[\text{m}^2/\text{g}]$	541	340	646
$V_{\text{Stickstoff}} (p/p_0 = 0,95)$	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	0,288	0,211	0,589
$V_{\text{N}_2}$ gilt für Poren kleiner	$[\text{nm}]$	38	39	44
$V_{\text{Wasser}} (p/p_0 = 0,95)$	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	0,041	0,024	0,116
PFG	$[\%]$	14	11	20





**Abb. 48:** Stickstoffphysorptionsisothermen von EOF-4 (Dreiecke, *a*), EOF-5 (Kreise, *b*) und EOF-17 (Rauten, *c*) sowie die Auswertung nach der DFT-Methode (*d*), wobei die konventionell getrockneten Proben in schwarz und die überkritisch getrockneten Proben in grau dargestellt sind (Adsorption: gefüllte Symbole, Desorption: leere Symbole).

Die Wasserdampfphysorptionsisothermen, welche bei 25 °C gemessen wurden, sollten Aufschluss über die Oberflächenpolarität der EOFs geben. Die bisher bekannten Materialien dieser Art zeichnen sich durch eine besonders unpolare Oberfläche aus, welche dadurch erklärt werden kann, dass im Falle einer kompletten Quervernetzung die Materialien nur aus biphenylischen Einheiten sowie dem verknüpfendem Element bestehen. Basierend auf diesem Wissen sollten auch die EOFs 4, 5 und 17 einen weitgehend unpolaren Charakter hinsichtlich ihrer Oberflächen zeigen. Alle drei Materialien zeigen eine sehr geringe H<sub>2</sub>O-Adsorption bei niedrigen Relativdrücken, welche nur geringfügig mit Erhöhung des Wasserdampfdrucks ansteigt. Bei den Materialien EOF-4 und -5 ist zusätzlich ein steiler Anstieg in der Adsorption bei einem Relativdruck von > 0,95 festzustellen (Abb. 49). Dies kann analog zu den Stickstoffphysorptionsisothermen auf eine interpartikuläre Kondensation von Wasser hindeuten.

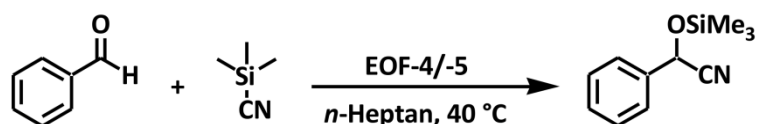


**Abb. 49:** Wasserdampfphysorptionsisothermen von EOF-4 (rot), EOF-5 (schwarz) und EOF-17 (blau).

Im Vergleich zu den auf Bismut und Antimon basierenden EOFs zeigt das durch Phosphor verknüpfte Netzwerk geringfügig höhere Wasseraffinität, was daraus ersichtlich ist, dass die Isotherme einen leicht steiler ansteigenden Verlauf zeigt. Um nun die Polarität zu quantifizieren, kann der Porenfüllungsgrad berechnet werden, welcher bei Materialien mit ähnlicher Porengeometrie Aufschluss über die Oberflächenpolarität gibt. Dafür werden die totalen Porenvolumina aus der Wasserdampfadsorption ( $V_{\text{Wasser}}(p/p_0 = 0,95)$ , Tab. 9) berechnet und mit den aus der Stickstoffphysorption berechneten verglichen. Das Verhältnis dieser beiden Werte kann dann als Porenfüllungsgrad aufgefasst werden. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen von Wasser mit der unpolaren Oberfläche der EOF Materialien wird die Füllung der Poren während der Wasseradsorption nicht komplett verlaufen, wodurch der nicht mit Wasser benetzte Anteil des Netzwerkes identifiziert werden kann. Am Beispiel der hier verwendeten Materialien wurden die Porenvolumina bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,95$  gewählt (Tab. 9). Dabei wurde die Annahme getroffen, dass hier noch keine interpartikuläre Kondensation von Stickstoff oder Wasser eingetreten ist. Die Berechnungen für EOF-4 und -5 ergaben Porenfüllungsgrade von 14 % und 11 %, was für einen sehr stark unpolaren Charakter der Oberfläche spricht. Für die auf Phosphor basierende Verbindung EOF-17 nimmt der Porenfüllungsgrad bereits einen Wert von 20 % an. Im Vergleich zu den anderen beiden Materialien deutet dies auf eine etwas weniger unpolare Oberfläche hin, was bereits durch den Verlauf der Wasserdampfisotherme zu entnehmen war. Dies könnte auf den höheren Anteil an oxidiertem Phosphor zurückgeführt werden, was bereits im vorherigen Kapitel ausführlich beschrieben wurde. Dennoch kann man auch bei dieser Verbindung noch von einem hydrophoben Charakter sprechen, verglichen mit anderen Materialien wie zum Beispiel MOFs oder Zeolithen.

### 4.2.3 Anwendung von EOF-4 und EOF-5 in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd

Um die katalytische Aktivität der elementorganischen Gerüstverbindungen zu untersuchen, wurde die Addition von TMS-CN an Benzaldehyd gewählt (Abb. 50). Die Cyanosilylierung von Aldehyden oder Ketonen, welche sowohl durch *Lewis*-Säuren als auch durch *Lewis*-Basen katalysiert wird, ist eine gängige Reaktion, die unter milden thermischen und katalytischen Bedingungen abläuft. Die Produkte können durch Hydrolyse leicht in Cyanhydrine umgewandelt werden, welche wiederum wichtige Vorstufen für die Herstellung von Feinchemikalien oder Medikamenten sind.<sup>[158]</sup> Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieser Reaktion als Testreaktion ist stellt die Tatsache dar, dass bei der Reaktion keine Nebenprodukte gebildet werden.

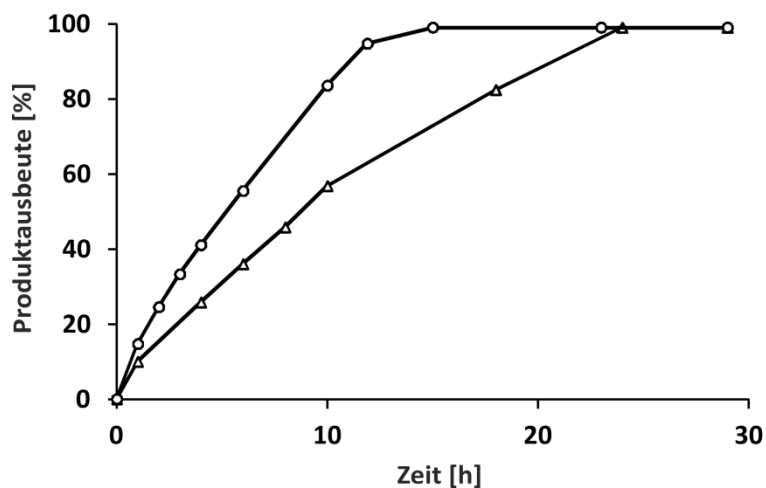


**Abb. 50:** Schematische Darstellung der katalysierten Reaktion von Benzaldehyd und TMS-CN zum entsprechenden Additionsprodukt.

Bereits *Mukaiyama et al.* fanden heraus, dass Trimethylsilylcyanid in Anwesenheit von *Lewis*-Basen in exzellenten Ausbeuten unter sanften Bedingungen mit Aldehyden reagiert.<sup>[159]</sup> Sie konnten am Beispiel der Reaktion von 3-Phenylpropionaldehyd mit TMS-CN unter Verwendung von Tributylphosphin als Katalysator 96 % Ausbeute und mit Triphenylantimon 88 % des Additionsproduktes erzielen. Auch die homogen katalysierte Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Triphenylbismutin, welches der monomeren Form von EOF-5 entspricht, konnte erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[160]</sup> Auch an porösen Materialien wurde die Reaktion bereits an einigen Beispielen getestet. Im Jahre 1994 haben *Fujita et al.* erfolgreich die metallorganische Gerüstverbindung  $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2$ , welche ein zweidimensionales Netzwerk ausbildet, als *Lewis*-Säure Katalysator getestet.<sup>[161]</sup> Mit den MOF Materialien HKUST-1 und MIL-101 konnten weitere potentielle Katalysatoren für diese Reaktionen gefunden werden.<sup>[162][163][164]</sup> Während HKUST-1 lediglich moderate Ausbeuten von 57 % nach 72 h zeigt, stellt MIL-101 ein katalytisch hoch aktives Material dar. Bereits nach 3 h zeigt diese Verbindung trotz sehr geringer Katalysatorbeladung von 0,5 mol-% mit 98,5 % einen quantitativen Umsatz. Ein Nachteil von MIL-101 stellt jedoch der Chromanteil des Materials sowie die in der Synthese verwendete Flusssäure dar, welche eine gewisse Toxizität aufweisen.<sup>[165]</sup> Neben den MOF Materialien sowie den monomeren Analoga von EOF-4 und -5 konnte ebenfalls schon eine elementorganische Gerüstverbindung, das auf

Zinn basierende EOF-3; mit quantitativem Umsatz in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd zum Einsatz gebracht werden.<sup>[130]</sup>

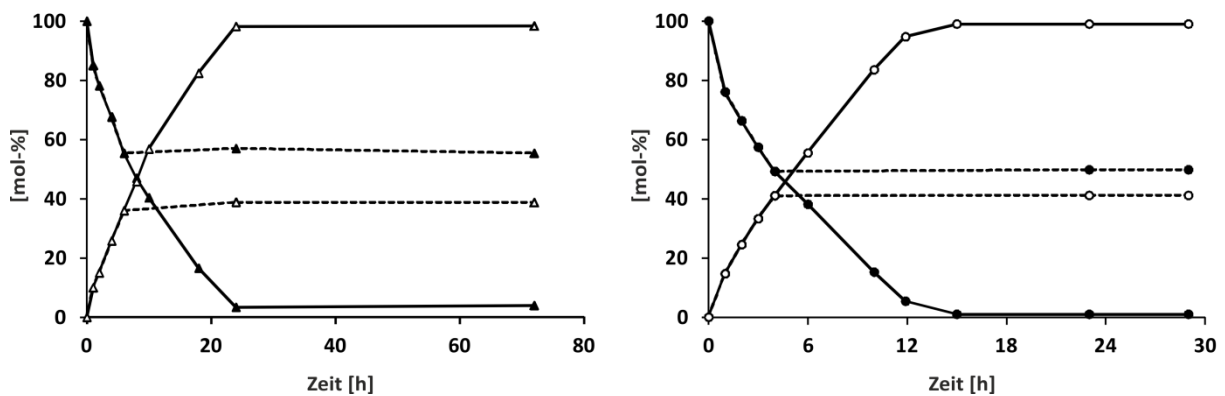
Auf der Basis dieser umfangreichen Vorkenntnisse wurde nun die Addition von TMS-CN an Benzaldehyd genutzt, um die katalytische Aktivität der synthetisierten elementorganischen Gerüstverbindungen auf Basis von Antimon und Bismut näher zu untersuchen. Die Reaktionsbedingungen wurden analog dem zinnbasierendem Material gewählt. Der Katalysator wurde jeweils über Nacht im Vakuum bei 80 °C aktiviert und dann in der Reaktion eingesetzt. Der Umsatz wurde mittels GC/MS-Analyse verfolgt. Wie in Abb. 51 erkennbar ist, zeigen beide Materialien eine quantitative Reaktionsproduktausbeute. Bei der Verwendung von EOF-4 (Dreiecke) konnte nach 24 h ein quantitativer Umsatz von Benzaldehyd detektiert werden. Mit EOF-5 (Kreise) als katalytischer Spezies konnte sogar bereits nach 12 h ein nahezu quantitativer Umsatz verzeichnet werden. Die höhere katalytische Aktivität des bismuthaltigen Materials im Vergleich zum Antimonanalogon könnte mit dem Vorhandensein von Metall-Hydroxy-Gruppen und somit einer geringeren Anzahl an aktiven Zentren im Material EOF-4 einhergehen. Vergleicht man die <sup>1</sup>H-NMR Spektren beider Materialien (Abb. 46a), fällt bei etwa 3,5 ppm im Spektrum des EOF-4 eine zusätzliche Schulter auf, welche die Anwesenheit von Metall-OH-Gruppen anzeigt. Demzufolge stehen der Reaktion in diesem Material weniger freie Elektronenpaare, welche als *Lewis*-Base fungieren, zur Verfügung.



**Abb. 51:** Anteil an Cyanosilylierungsprodukt während der katalytischen Reaktion mit EOF-4 (Dreiecke) sowie mit EOF-5 (Kreise).

Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Materialien können die hier verwendeten elementorganischen Gerüstverbindungen auf der Basis von Bismut und Antimon durchaus gut mithalten. Die Verwendung von HKUST-1 als Katalysator konnte im Gegensatz zu EOF-4

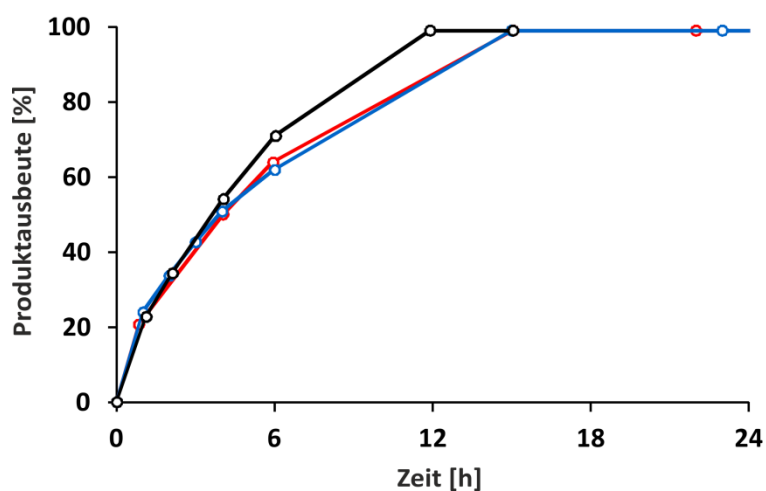
und -5 selbst nach 72 h keinen vollständigen Reaktionsumsatz zeigen. MIL-101 hingegen zeigt eine wesentlich höhere Aktivität, ist allerdings aufgrund der bereits angesprochenen Toxizität in der Anwendung limitiert. Das monomere Analogon zu EOF-4 zeigte eine Ausbeute von 88 %, jedoch wurden in der entsprechenden Literatur keine genauen Zeitangaben gemacht.<sup>[159]</sup> Bei dem monomeren bismuthaltigen Analogon konnte nach 8 h eine Ausbeute von 64 % detektiert werden. Es konnten in der Literatur jedoch keine weiteren Angaben hinsichtlich der Ausbeuten nach längerer Zeit gefunden werden,<sup>[160]</sup> wodurch der direkte Vergleich mit EOF-5 schwierig ist. Um nun die weitere Vorteile gegenüber den monomeren Analoga zu erarbeiten, wurden Heterogenitätstests (Abb. 52) sowie die Wiederverwendbarkeit (Abb. 53) der Katalysatoren näher untersucht. Der wesentliche Vorteil an heterogenen Katalysatoren ist dessen einfache Abtrennung nach der Beendigung der Reaktion.



**Abb. 52:** Anteil des Edukts Benzaldehyd (jeweilige leere Symbole) sowie des Additionsprodukts (jeweilige gefüllte Symbole) in der mit EOF-4 (Dreiecke) sowie EOF-5 (Kreise) katalysierten Cyanosilylierung an Benzaldehyd; die gestrichelten Linien zeigen den jeweiligen Verlauf nach Abtrennung des Katalysators an.

Um einen heterogenen Mechanismus der ablaufenden Reaktion zu zeigen, wurde die Reaktionsmischung nach 4 h (EOF-5) bzw. nach 6 h (EOF-4) durch einen Spritzenfilter vom Katalysator getrennt und unter gleichen Reaktionsbedingungen bei 40 °C ohne diesen weitergerührt. Der Reaktionsverlauf wurde erneut mittels GC/MS analysiert. Abb. 52 zeigt die entsprechenden Ergebnisse. In beiden Fällen konnte ohne die Anwesenheit von EOF kein weiterer Umsatz von Benzaldehyd zum Additionsprodukt detektiert werden (gestrichelte Linien). Dies wiederum zeigt, dass die Reaktion nur in Anwesenheit der EOF Materialien abläuft und somit ein heterogener Mechanismus der katalytischen Reaktion vorliegt. Des Weiteren konnte durch diesen einfachen Test die leichte Abtrennung des Katalysators durch einen geeigneten Filter noch einmal verdeutlicht werden.

Abb. 53 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Wiederverwendbarkeit des Katalysators am Beispiel von EOF-5. Dafür wurde der Katalysator insgesamt dreimal hintereinander in der Cyanosilylierung eingesetzt. Nach jeweiliger Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator abgetrennt, gewaschen und erneut im Vakuum bei 80 °C aktiviert, um ihn dann unter gleichen Reaktionsbedingungen bei 40 °C wieder in der Katalyse einzusetzen. Die schwarze Kurve entspricht dem ersten Durchlauf und zeigt bereits nach 12 h einen quantitativen Umsatz zum Additionsprodukt. Bei den Durchläufen zwei (blaue Kurve) und drei (rote Kurve) kann die Reaktion nach 15 h als beendet angesehen werden. Es zeigt sich somit nur eine geringfügige Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit vom ersten zum zweiten Durchlauf. Danach ist keine weitere Abnahme der katalytischen Aktivität zu verzeichnen. Schlussfolgernd daraus konnte gezeigt werden, dass EOF-5 mehrere Male hintereinander in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd eingesetzt werden konnte ohne einen wesentlichen Verlust der katalytischen Aktivität zu verbuchen. Damit konnte eindeutig die Wiederverwendbarkeit dieser elementorganischen Gerüstverbindungen gezeigt werden.



**Abb. 53:** Ausbeute des Cyanosilylierungsproduktes während des ersten (schwarz), des zweiten (blau) sowie des dritten Durchlaufes der Reaktion unter jeweils gleichen Bedingungen mit Verwendung desselben Katalysators.

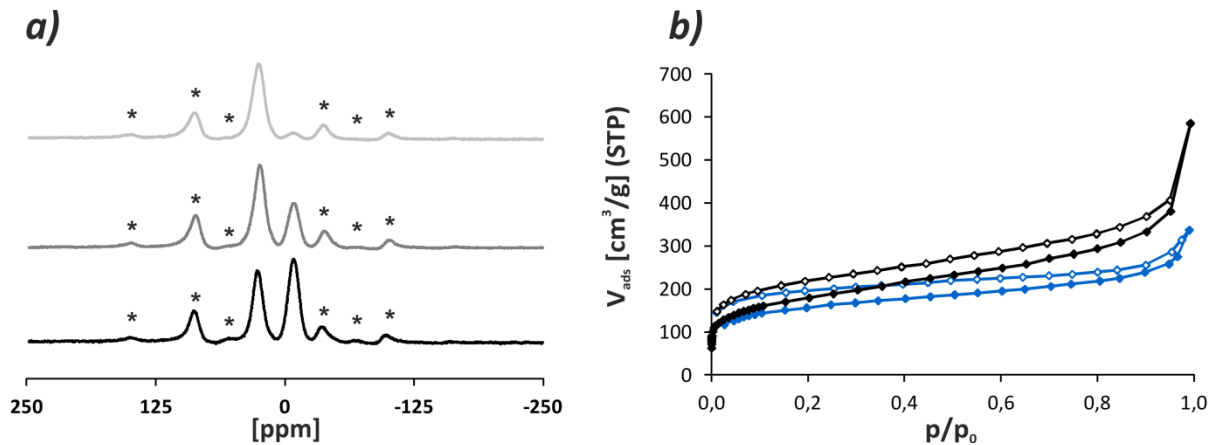
#### 4.2.4 Anwendung von Rh@EOF-17 in der Transferhydrierung von Cyclohexanon

Um die katalytische Aktivität des phosphorhaltigen EOFs zu untersuchen, wurde zunächst der sogenannte *Wilkinson*-Katalysator, welcher die Formel  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  trägt, in die Gerüstverbindung infiltriert. Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sind aus der organischen Chemie heute kaum noch wegzudenken. Aufgrund der Affinität von Rhodium, Komplexe mit phosphorhaltigen Verbindungen einzugehen, wurde dieser Katalysator

gewählt. An dieser mit lediglich 5 mol-% Rhodium enthaltenen Probe wurde die Komplexierung nicht näher untersucht. Allerdings konnte in weiteren Arbeiten die Komplexierung von Übergangsmetallen an den Phosphor in EOF-17 beispielhaft für Palladium mit Hilfe der Festkörper-NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Hierzu wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR Daten mit unterschiedlichem Gehalt an Palladium(II) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 54a) dargestellt. Die Spektren zeigen zwei Signale für zwei unterschiedliche Phosphoratomsorten, wobei das Signal bei -7,8 ppm einem dreifach arylisch koordinierten Phosphor zugeordnet werden kann und das Signal bei 29,4 ppm von der oxidierten Form mit einer P-O-Doppelbindung oder einem vierfach koordinierten positiv geladenen Phosphor resultiert.<sup>[154]</sup> Mit steigendem Palladiumgehalt sinkt die Intensität des Signals bei -7,8 ppm, was eine erfolgreiche Koordination von Pd an den Phosphor anzeigt. Gleichzeitig steigt im Verhältnis dazu die Stärke des Signals bei 29,4 ppm.

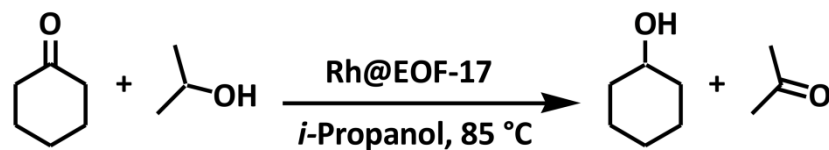
Die Gruppe um *Maheut et al.* hat in ihren Arbeiten zur Immobilisierung von Palladium-Phosphinkomplexen ebenfalls  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren aufgenommen und für die Verbindung  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  ein Signal bei 25,1 ppm verzeichnen können.<sup>[166]</sup> Aufgrund dieser Tatsache sollte die erfolgreiche Komplexierung von Pd ein Sinken der Signalstärke des dreifach koordinierten Phosphors und gleichzeitig einen Anstieg des Signals bei 29,4 ppm hervorrufen, worunter sich sowohl die oxidierte Form als auch die komplexierte Form des EOFs befinden. Mit dieser Messmethode konnte somit erfolgreich die Komplexierung von Übergangsmetallen an den Phosphor des EOFs beispielhaft für Palladium gezeigt werden.

Durch die Infiltration einer Rhodiumspezies in das phosphorhaltige EOF konnten nun durch die Komplexierung katalytisch aktive Zentren generiert werden. Auf die Porosität des EOFs hatte die Infiltration von 5 Gew-%  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  nur einen geringen Einfluss (Abb. 54b), sodass man immer noch ein Material mit einer spezifischen Oberfläche von  $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$  zur Verfügung hatte.



**Abb. 54:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektren von EOF-17 Proben mit unterschiedlichem Gehalt an Palladium (a), wobei in schwarz der reine Phosphor-EOF dargestellt ist, dunkelgrau 20 % Pd und hellgrau 50 % Pd enthält; (b) zeigt die Isotherme des überkritisch getrockneten P-EOFs (schwarz) im Vergleich zum mit 5 Gew.-%  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  infiltrierten Material (blau) (b).

Als Testreaktion wurde die Transferhydrierung von Cyclohexanon gewählt (Abb. 55), welche zum einen schon erfolgreich mit diversen Rhodiumverbindungen durchgeführt wurde<sup>[167]</sup> und zum anderen unter milden thermischen sowie katalytischen Bedingungen abläuft.



**Abb. 55:** Schematische Darstellung der katalysierten Transferhydrierung von Cyclohexanon.

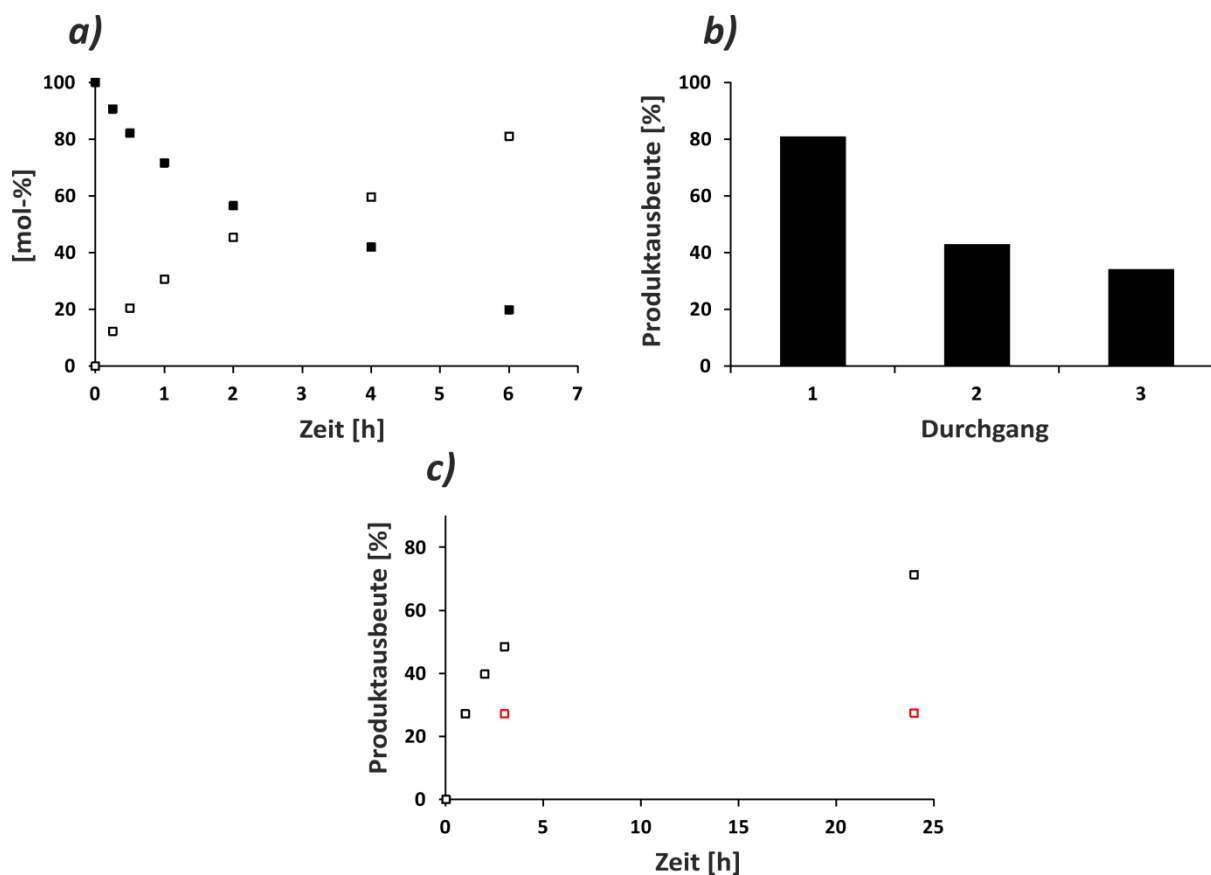
Analog der katalytischen Tests zur Addition von TMSCN an Benzaldehyd wurde der Reaktionsverlauf der Transferhydrierung mittels GC/MS-Analyse untersucht. Abb. 56a zeigt den Verlauf des Umsatzes von Cyclohexanon sowie entsprechend die Ausbeute an Cyclohexanol. Bereits nach 6 h kann eine Ausbeute von über 80 % verzeichnet werden, was verdeutlicht, dass sich das Material als Katalysator für diese Reaktion sehr gut eignet.

Um nun das Katalysatormaterial weiter zu charakterisieren, wurden Untersuchungen hinsichtlich Wiederverwendbarkeit (Abb. 56b) sowie Heterogenität (Abb. 56c) angestellt. Um den heterogenen Mechanismus der ablaufenden Reaktion zu zeigen, wurde die Reaktionsmischung nach einer Stunde vom Katalysator getrennt und ohne diesen unter gleichen Bedingungen weiter laufen gelassen. Der Reaktionsverlauf wurde auch hier mittels GC/MS untersucht. Die roten Quadrate in Abb. 56c zeigen die Ausbeute an Cyclohexanol nach Abtrennung des Katalysators. Es ist gut zu erkennen, dass selbst nach 25 h kein weiteres Produkt gebildet wurde, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ein



heterogener Mechanismus der Reaktion vorliegt und die Rhodiumspezies nicht während der Reaktion aus dem EOF herausgelöst wird. Der wesentliche Vorteil eines heterogenen Katalysators, seine einfache Abtrennung nach Beendigung der Reaktion, konnte somit erfolgreich herausgearbeitet werden.

Für die Untersuchungen hinsichtlich der Wiederverwendbarkeit des Katalysators wurde dieser nach Beendigung der Reaktion abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde er erneut unter gleichen Bedingungen in der Transferhydrierung von Cyclohexanon eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wurde die Katalyse beendet und der Umsatz bzw. die Ausbeute wurden mittels GC/MS detektiert. Dieser Prozess wurde schließlich für einen dritten Zyklus wiederholt. Abb. 56b zeigt die Ergebnisse dieses Recyclingtests. Die Ausbeuten an Produkt sinken nach dem zweiten und dritten Durchlauf auf 53 % bzw. 42 % gegenüber dem ersten Durchlauf mit über 80 %. Der Abfall vom zweiten zum dritten Durchlauf ist dann allerdings wesentlich geringer. Dennoch ist festzuhalten, dass der Katalysator auch nach dem dritten Katalysezyklus noch eine gewisse Aktivität zeigt und nicht völlig inaktiv ist. Einen Rückgang der Aktivität kann mehrere Gründe haben. So besteht beispielsweise die Möglichkeit, dass es zu einem Einbruch der flexiblen Struktur kommt und die aktiven Zentren nur noch bedingt zugänglich sind. Des Weiteren kann es durch die Anwesenheit von Wasser während der Reaktion zur fortlaufenden Oxidation des Netzwerkes kommen, wodurch ebenfalls eine Blockierung der aktiven Zentren einhergehen kann.



**Abb. 56:** GC/MS-Analyse der katalysierten Transferhydrierung von Cyclohexanon, welche den Umsatz des Eduktes sowie die entsprechende Produktausbeute über die Zeit zeigt (a), der Heterogenitätstest sowie die Wiederverwendbarkeit über mehrere Katalysezyklen sind in b) und c) dargestellt.

#### 4.2.5 Zusammenfassung der elementorganischen Gerüstverbindungen

Mit den Verbindungen EOF-4 (Antimon), EOF-5 (Bismut) und EOF-17 (Phosphor) konnten drei neue elementorganische Gerüstverbindungen, welche in die Klasse der porösen Polymere fallen, entwickelt werden. Alle drei Produkte zeigen eine permanente Porosität mit spezifischen Oberflächen im Bereich von  $340 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-5),  $541 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-4) und  $646 \text{ m}^2/\text{g}$  (EOF-17), welche durch Stickstoffphysisorption bestimmt wurden. Eine Hysterese über den kompletten Isothermenbereich zeigt die typische Flexibilität solcher Netzwerke. Des Weiteren zeichnen sich die EOFs durch eine hohe unpolare Oberfläche aus, was die Ergebnisse der Wasserdampfadsorption wiedergeben. Die PFG der Materialien liegen lediglich bei 11 bis 20 %.

Durch die Integration der Elemente Bismut, Antimon und Phosphor gelang es ebenfalls, die Materialien als Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen einzusetzen. Mit der Cyanosilylierung von Benzaldehyd als Testreaktion wurden die auf Bismut und Antimon

basierenden EOFs hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaft getestet. Beide Produkte zeigen eine gute Aktivität in dieser Reaktion. Mit einem Filtrationstest konnte die Heterogenität des Mechanismus erfolgreich gezeigt werden. Auch die erfolgreichen Untersuchungen bezüglich der Wiederverwendbarkeit am Beispiel des EOF-5 in drei Katalysezyklen zeigten die Eignung der Materialien als Katalysatoren. Das phosphorhaltige EOF-17 konnte ebenfalls hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften positiv getestet werden. Hierzu wurde die Rhodiumverbindung  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  in das Netzwerk infiltriert, wodurch die heterogen katalysierte Transferhydrierung von Cyclohexanon ermöglicht werden konnte.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziele der vorliegenden Arbeiten waren im Hauptteil die Entwicklung molekularer Silberpräkursoren mit der Eignung als Tinte in weichen Lithographieverfahren für die Herstellung transparenter, strukturierter Silberelektroden und in einem kleineren Teil die Synthese und Charakterisierung neuer, katalytisch aktiver elementorganischer Gerüstverbindungen.

Mit den in der Arbeit vorgestellten Komplexen  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  und  $[\text{Ag}(\text{DioxoNik})_2]\text{NO}_3$  gelang die Synthese zweier einfach zugänglicher Organo-Silber-Komplexe, welche hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung dünner kompakter und strukturierter Schichten untersucht werden sollten.

Der Komplex  $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2\text{NO}_3]$  war durch die Zusammengabe der kommerziell erhältlichen Edukte 2-Pyrrolidon und Silbernitrat in Wasser und anschließendes langsames Verdampfen des Lösungsmittels unter Ausschluss von Licht zugänglich. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Um die Eignung des molekularen Präkursors als Tinte für die Herstellung strukturierter Silberschichten zu testen, wurden zunächst kompakte Filme hergestellt und hinsichtlich der Umwandlung zu elementarem Silber untersucht. Durch eine 20 minütige UV-Behandlung und anschließendes Tempern bei 250 °C konnten kompakte Schichten aus elementarem Silber erhalten werden. Die Schichten wurden hinsichtlich ihrer Oberflächenmorphologie, Schichtdicke und Leitfähigkeit analysiert. Es konnten dabei Schichtdicken von etwa 100 nm mit einem Flächenwiderstand von bis zu 6,5  $\Omega$  ermittelt werden, woraus ein spezifischer elektrischer Widerstand von  $6,5 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$  ( $6,5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ ) hervorgeht. Mit diesem System konnte somit ein Komplex gefunden werden, der eine gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln zeigt und durch einfache Methoden in elementares Silber umwandelbar ist, was essentielle Voraussetzungen für den Einsatz als Tinte in weichen Lithographieverfahren sind. Für die Herstellung der strukturierten Silberschichten wurden sowohl das klassische  $\mu\text{cp}$ -Verfahren als auch ein alternativer Verdrängungsmechanismus getestet. Mit dem Verdrängungsdrucken gelang die Strukturierung über die gesamte Stempelfläche (1 x 1 cm) anhand verschiedener Linien- und Gitterstrukturen in einem Größenbereich bis zu 5  $\mu\text{m}$ . Bei den Gitterstrukturen konnten Widerstände mittels 2-Punkt-Methode an einer 1 cm breiten Fläche bis zu 15  $\Omega$  und bei den Linienstrukturen bis zu 25  $\Omega$  ermittelt werden, was einem sehr positiven Ergebnis entspricht. Die Schichten zeigten in beiden Fällen eine erwartete Semitransparenz, wobei die Gitterstrukturen Transmissionswerte im Bereich von 30 - 35 % und die Linienstrukturen Werte im Bereich von

50 - 55 % aufwiesen. Es konnten daher beide Varianten als semitransparente Silberelektroden angesehen werden. Für die Herstellung des EL-Bauteils wurde zwischen zwei solcher Elektroden ein Leuchtstoff integriert und die Emission am Fluoreszenzspektrometer untersucht. Beide Bauteile zeigten die gewünschte Elektrolumineszenz. Zukünftig sollte das System in dem verwendeten Druckverfahren weiter optimiert werden um die Herstellung strukturierter Silberschichten im Nanometerbereich unterhalb 400 nm zu realisieren. Dieser Bereich liegt unterhalb des Wellenlängenbereiches des sichtbaren Lichts, wodurch eine vollständige Transparenz der Elektroden basierend auf Silber erreichbar sein sollte.

Im zweiten System konnte ein funktionalisiertes Derivat der Nikotinsäure, das (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylnikotinat (kurz: DioxoNik), erfolgreich synthetisiert und für die Komplexierung von Silber eingesetzt werden. Dadurch war ein Silberkomplex zugänglich, welcher in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) kristallisiert. Auch an diesem Komplex wurde die Umwandlung zu elementarem Silber anhand dünner kompakter Schichten, welche mittels Tauchbeschichtung hergestellt wurden, untersucht. Mit einer UV-Behandlung von 40 min und anschließender Temperaturnachbehandlung bei 250 °C konnten dünne kompakte Silberfilme mit einer Schichtdicke von 25 nm und einem Flächenwiderstand von bis zu  $0,7 \Omega$  erhalten werden. Daraus resultiert ein spezifischer elektrischer Widerstand von  $1,75 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  ( $1,75 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ), welcher im Bereich des Festkörpers Silber liegt. Es konnte daher ein System gefunden werden, welches sich exzellent für die Herstellung dünner kompakter Silberschichten mit sehr guten elektrischen Eigenschaften eignet. Die Herstellung strukturierter Schichten wurde erneut anhand des  $\mu\text{cp}$ -Verfahrens sowie des alternativen Verdrängungsmechanismus getestet. Allerdings konnte anhand dieses Systems nur eine partielle Strukturierung erzielt werden. Es gelang keine vollständige Verdrängung der Lösungen während des Druckprozesses, wodurch auch zwischen den Linienstrukturen Silber nachgewiesen werden konnte. Zudem war eine Strukturierung über die komplette Stempelherstellung unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel nicht möglich. Es konnten somit keine strukturierten Silberschichten für den Einsatz als Elektroden in EL-Bauteilen erhalten werden. Dennoch sollte dieses System weiter in der Herstellung strukturierter Schichten untersucht werden, da die entsprechenden kompakten Schichten sehr gute elektrische Eigenschaften zeigen. In Hinblick auf die weichen lithographischen Verfahren bestünde die Möglichkeit, durch Drucken einer PMMA-Lösung eine Art Maske auf ein Substrat zu bringen.<sup>[64]</sup> Anschließend könnte man eine kompakte Silberschicht auftragen und danach das PMMA wieder entfernen, um eine strukturierte Silberschicht zu erhalten. Des Weiteren wäre der Einsatz des Silberkomplexes in alternativen Druckprozessen wie

beispielsweise dem Tintenstrahldrucken oder der polymeren Schreibfeder-Lithographie denkbar.

Die Herstellung neuer elementorganischer Gerüstverbindungen sollte in Anlehnung an das bekannte EOF-2, welches 4,4'-Dibrombiphenyl als Linker enthält, erfolgen. Der Konnektor Silizium wurde durch die Elemente Bismut, Antimon und Phosphor ersetzt, wodurch die resultierenden Netzwerke in der heterogenen Katalyse aktiv werden sollten. Mit dieser Strategie gelang die Synthese dreier neuer EOFs, welche als EOF-4 (Sb), EOF-5 (Bi) und EOF-17 (P) bezeichnet wurden. Alle Materialien zeigen eine permanente Porosität in der Stickstoffphysisorption. Mit der überkritischen Trocknung der Produkte mit CO<sub>2</sub> konnten spezifische Oberflächen von 340 m<sup>2</sup>/g (EOF-5), 541 m<sup>2</sup>/g (EOF-4) und 646 m<sup>2</sup>/g (EOF-17) erreicht werden. Zudem zeichnen sich die EOFs durch eine hydrophobe Oberfläche aus, welche mittels Wasserdampfphysisorption nachgewiesen wurde und von den bereits veröffentlichten EOFs auf der Basis von Silizium, Zinn und Kohlenstoff bekannt ist. Die Materialien EOF-4 (Sb) und EOF-5 (Bi) konnten erfolgreich in der katalytischen Cyanosilylierung von Benzaldehyd getestet werden. Mit beiden Verbindungen konnte ein vollständiger Umsatz zum Silylierungsprodukt erzielt werden. Zudem zeigte ein Filtrationstest, wobei das Reaktionsgemisch vom Katalysator getrennt und unter gleichen Bedingungen weiterbehandelt wurde, keinen weiteren Umsatz. Es kann daher von einem heterogenen Mechanismus der Reaktion ausgegangen werden. Zusätzlich wurde am Beispiel des Materials EOF-5 die Wiederverwendbarkeit des Katalysators anhand der Durchführung mehrerer Katalysezyklen erfolgreich nachgewiesen. Um das phosphorhaltige EOF-17 hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Übergangsmetalle in die Verbindung infiltriert, wodurch man sich eine Koordination dieser am Phosphor erhoffte. Diese konnte mittels <sup>31</sup>P-NMR spektroskopischen Untersuchungen an den Verbindungen mit unterschiedlichem Gehalt einer infiltrierten Palladiumspezies gezeigt werden. Für die katalytischen Tests wurden eine Rhodiumspezies infiltriert, welche ähnliche Koordinationseigenschaften haben sollte. Das daraus erhaltene Material Rh@EOF-17 konnte erfolgreich in der Transferhydrierung von Cyclohexanon eingesetzt werden. Auch an dieser Reaktion wurde ein Filtrationstest durchgeführt, wodurch es zu keinem weiteren Umsatzes von Cyclohexanon kam, was wiederum auf einen heterogenen Mechanismus der Reaktion zurückgeführt werden kann. Die Untersuchungen hinsichtlich Wiederverwendbarkeit zeigten zwar einen Rückgang der Produktausbeute, dennoch konnte auch nach dem dritten Katalysezyklus noch eine Ausbeute von über 40 % und somit eine gewisse katalytische Aktivität verzeichnet werden. Zukünftig sollten vor allem die phosphorhaltigen EOF-Materialien weiter hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und der Infiltration von Übergangsmetallen untersucht werden, da ein Großteil der bekannten Organokatalysen auf

phosphinhaltigen Übergangsmetallkatalysatoren beruht und daher eine Weiterentwicklung heterogener Katalysatoren, welche leicht vom Reaktionsgemisch abtrennbar sind, von großem Interesse ist.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1454–1465.
- [2] A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Bertoni, D. E. Gallardo, S. Dunn, N. Li Pira, M. Paderi, P. Repetto, S. G. Romanov, u. a., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6538–6549.
- [3] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217–1232.
- [4] M. Rose, W. Böhlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 2462–2464.
- [5] M. D. Levenson, *Phys. Today* **1993**, *46*, 28–36.
- [6] T. H. P. Chang, M. G. R. Thomson, M. L. Yu, E. Kratschmer, H. S. Kim, K. Y. Lee, S. A. Rishton, S. Zolgharnain, *Microelectron. Eng.* **1996**, *32*, 113–130.
- [7] H. I. Smith, M. L. Schattenburg, S. D. Hector, J. Ferrera, E. E. Moon, I. Y. Yang, M. Burkhardt, *Microelectron. Eng.* **1996**, *32*, 143–158.
- [8] W. D. Deininger, C. E. Garner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 337–340.
- [9] R. G. Vadimsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 2221–2223.
- [10] E. Reichmanis, L. F. Thompson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1273–1289.
- [11] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- [12] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.
- [13] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, J. L. Wagener, A. M. Vengsarkar, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 7–9.
- [14] N. B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche, B. Michel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3017–3026.
- [15] Y. Xia, D. Qin, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1015–1017.
- [16] L. J. Guo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 495–513.
- [17] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3114–3116.
- [18] B. Schumm, P. Wollmann, J. Fritsch, J. Grothe, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10697–10704.
- [19] E. Tekin, P. J. Smith, U. S. Schubert, *Soft Matter* **2008**, *4*, 703–713.
- [20] D. Pesach, A. Marmur, *Langmuir* **1987**, *3*, 519–524.
- [21] V. V. Khatavkar, P. D. Anderson, H. E. H. Meijer, *J. Fluid Mech.* **2007**, *572*, 367–387.
- [22] L. Xu, W. W. Zhang, S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 184505.
- [23] P. J. Smith, D.-Y. Shin, J. E. Stringer, B. Derby, N. Reis, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4153–4158.
- [24] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, *389*, 827–829.



- [25] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 756–765.
- [26] R. D. Deegan, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 475–485.
- [27] T. Cuk, S. M. Troian, C. M. Hong, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2063–2065.
- [28] M. Einat, N. Einat, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 073505.
- [29] A. Khan, K. Rahman, M.-T. Hyun, D.-S. Kim, K.-H. Choi, *Appl. Phys. A* **2011**, *104*, 1113–1120.
- [30] A. Khan, K. Rahman, D. S. Kim, K. H. Choi, *J. Mater. Process. Technol.* **2012**, *212*, 700–706.
- [31] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661–663.
- [32] F. Huo, Z. Zheng, G. Zheng, L. R. Giam, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Science* **2008**, *321*, 1658–1660.
- [33] A. B. Braunschweig, F. Huo, C. A. Mirkin, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 353–358.
- [34] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, *Thin Solid Films* **1983**, *102*, 1–46.
- [35] S. Calnan, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 1839–1849.
- [36] W. M. Cranton, S. L. Wilson, R. Ranson, D. C. Koutsogeorgis, K. Chi, R. Hedgley, J. Scott, S. Lipiec, A. Spiller, S. Speakman, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8534–8538.
- [37] S. Hartner, M. Ali, C. Schulz, M. Winterer, H. Wiggers, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 445701.
- [38] H. Stiebig, N. Senoussaoui, C. Zahren, C. Haase, J. Müller, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2006**, *14*, 13–24.
- [39] V. E. Ferry, J. N. Munday, H. A. Atwater, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4794–4808.
- [40] S. S. Williams, M. J. Hampton, V. Gowrishankar, I.-K. Ding, J. L. Templeton, E. T. Samulski, J. M. DeSimone, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5229–5234.
- [41] C. Xu, P. H. Shin, L. Cao, J. Wu, D. Gao, *Chem. Mater.* **2009**, *22*, 143–148.
- [42] C. Liu, C. Huang, S. Wu, J. Han, K. Hsieh, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 517–522.
- [43] Q. Cao, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 29–53.
- [44] M. Bansal, R. Srivastava, C. Lal, M. N. Kamalasanan, L. S. Tanwar, *Nanoscale* **2009**, *1*, 317.
- [45] M.-G. Kang, L. J. Guo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1391–1396.
- [46] R. A. Matula, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 1147–1298.
- [47] N. A. Luechinger, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 445201.
- [48] T. P. Ang, T. S. A. Wee, W. S. Chin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11001–11010.
- [49] S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679–686.
- [50] S. Magdassi, M. Grouchko, A. Kamyshny, *Materials* **2010**, *3*, 4626–4638.

- [51] S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679–686.
- [52] B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J. S. Kim, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7706–7711.
- [53] S. Jeong, H. C. Song, W. W. Lee, S. S. Lee, Y. Choi, W. Son, E. D. Kim, C. H. Paik, S. H. Oh, B.-H. Ryu, *Langmuir* **2011**, *27*, 3144–3149.
- [54] K. J. Lee, B. H. Jun, T. H. Kim, J. Joung, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2424–2428.
- [55] S. Jeong, H. C. Song, W. W. Lee, Y. Choi, S. S. Lee, B.-H. Ryu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22277–22283.
- [56] J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4830–4834.
- [57] S. F. Jahn, T. Blaudeck, R. R. Baumann, A. Jakob, P. Ecorchard, T. Ruffer, H. Lang, P. Schmidt, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3067–3071.
- [58] S. F. Jahn, A. Jakob, T. Blaudeck, P. Schmidt, H. Lang, R. R. Baumann, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3218–3222.
- [59] A. L. Dearden, P. J. Smith, D.-Y. Shin, N. Reis, B. Derby, P. O'Brien, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 315–318.
- [60] J.-T. Wu, S. L.-C. Hsu, M.-H. Tsai, W.-S. Hwang, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5913–5917.
- [61] J.-T. Wu, S. L.-C. Hsu, M.-H. Tsai, W.-S. Hwang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4659–4662.
- [62] C.-H. Hsu, M.-C. Yeh, K.-L. Lo, L.-J. Chen, *Langmuir* **2007**, *23*, 12111–12118.
- [63] G. Mondin, B. Schumm, J. Fritsch, J. Grothe, S. Kaskel, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *submitted*.
- [64] G. Mondin, B. Schumm, J. Fritsch, R. Hensel, J. Grothe, S. Kaskel, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *submitted*.
- [65] A. Grodzicki, I. Łakomska, P. Piszczek, I. Szymańska, E. Szłyk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2232–2258.
- [66] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 8–23.
- [67] S. Samoilenkov, M. Stefan, G. Wahl, S. Paramonov, N. Kuzmina, A. Kaul, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 74–78.
- [68] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [69] Y. Lu, M. Takai, T. Shiokawa, Y. Aoyagi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* **1994**, *33*, L1313–L1315.
- [70] P. Piszczek, E. Szłyk, M. Chaberski, C. Taeschner, A. Leonhardt, W. Bała, K. Bartkiewicz, *Chem. Vap. Deposition* **2005**, *11*, 53–59.
- [71] P. Römbke, A. Schier, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 235–242.
- [72] D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 134–146.

- [73] D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1771–1780.
- [74] A. Jakob, H. Schmidt, B. Walfort, G. Rheinwald, S. Frühauf, S. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1079–1086.
- [75] A. Jakob, T. Rüffer, H. Schmidt, P. Djiele, K. Körbitz, P. Ecorchard, T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, S. Frühauf, T. Wächtler, u. a., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2975–2986.
- [76] C. Robl, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 161–168.
- [77] Y. Yonezawa, A. Takami, T. Sato, K. Yamamoto, T. Sasanuma, H. Ishida, A. Ishitani, *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 1297–1302.
- [78] X. Tao, K.-C. Shen, Y.-L. Wang, Y.-Z. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1394–1400.
- [79] X. Tao, Y.-Q. Li, H.-H. Xu, N. Wang, F.-L. Du, Y.-Z. Shen, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1191–1195.
- [80] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 903–905.
- [81] Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 105–110.
- [82] G. Xu, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, *Colloids Surf.* **2008**, *320*, 222–226.
- [83] P.-O. Käll, J. Grins, M. Fahlman, F. Söderlind, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2747–2753.
- [84] M. A. M. Abu-Youssef, R. Dey, Y. Gohar, A. A. Massoud, L. Öhrström, V. Langer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5893–5903.
- [85] G. Destriau, *J. Chim. Phys.* **1936**, *33*, 620.
- [86] B. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1994**.
- [87] S. Shiomaya, W. Yen, *Phosphor Handbook*, Crc Press Llc, **1999**.
- [88] M. Bredol, H. S. Dieckhoff, *Materials* **2010**, *3*, 1353–1374.
- [89] C. M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins, R. Martel, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183104.
- [90] M. Kaempgen, G. S. Duesberg, S. Roth, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 425–429.
- [91] C. Schrage, S. Kaskel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1640–1644.
- [92] Z. Wang, Y. Chen, P. Li, X. Hao, J. Liu, R. Huang, Y. Li, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7149–7154.
- [93] J.-X. Jiang, A. I. Cooper, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Springer Verlag Berlin, **2010**, S. 1–33.
- [94] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530–563.
- [95] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [96] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [97] S. Kaskel, *Handbook of Porous Solids*, Wiley Weinheim, **2002**.

- [98] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [99] A. P. Côte, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [100] N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204–206.
- [101] L. K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A. I. Cooper, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 132–136.
- [102] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côte, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [103] R. W. Tilford, S. J. Mugavero, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741–2746.
- [104] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [105] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337.
- [106] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [107] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, u. a., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460.
- [108] T. Ben, C. Pei, D. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. Jing, S. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991.
- [109] N. B. McKeown, S. Makhseed, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2780–2781.
- [110] N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2782–2783.
- [111] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163–5176.
- [112] P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1977–1986.
- [113] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456–459.
- [114] S. V. Rogozhin, V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, **1969**, Patent USSR 299165.
- [115] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447.
- [116] M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 193–203.
- [117] J. Lee, C. Wood, D. Bradshaw, M. Rosseinsky, A. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670–2672.
- [118] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430–4435.
- [119] J. Ahn, J. Jang, C. Oh, S. Ihm, J. Cortez, D. Sherrington, *Macromolecules* **2006**, *39*, 627–632.
- [120] C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, N. L. Campbell, R. Kirk, E. Stoeckel, u. a., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2034–2048.

- [121] M. G. Schwab, A. Lennert, J. Pahnke, G. Jonschker, M. Koch, I. Senkovska, M. Rehahn, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2131–2135.
- [122] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [123] J. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, u. a., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574–8578.
- [124] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710–7720.
- [125] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334–6335.
- [126] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426–4429.
- [127] J. Brandt, J. Schmidt, A. Thomas, J. D. Epping, J. Weber, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1950–1952.
- [128] M. Rose, *Neuartige, hochporöse organische Gerüstverbindungen sowie Fasermaterialien für Anwendungen in adsorptiven Prozessen und Katalyse*, Dissertation Technische Universität Dresden, **2011**.
- [129] M. Rose, N. Klein, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3918–3923.
- [130] J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Materials* **2010**, *3*, 2447–2462.
- [131] C. A. McNamara, M. J. Dixon, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3275–3299.
- [132] D. C. Sherrington, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, *39*, 2364–2377.
- [133] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912.
- [134] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537–541.
- [135] L. Chen, Y. Yang, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138–9143.
- [136] L. Chen, Y. Yang, Z. Guo, D. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3149–3154.
- [137] J.-X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Xiao, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1072–1075.
- [138] Q. Zhang, S. Zhang, S. Li, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2981–2988.
- [139] X. Du, Y. Sun, B. Tan, Q. Teng, X. Yao, C. Su, W. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 970–972.
- [140] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press San Diego, **1998**.
- [141] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2002**, *18*, 1550–1560.
- [142] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* **2000**, *16*, 2311–2320.

- [143] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* **2010**, *26*, 15650–15656.
- [144] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880–2885.
- [145] J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 702–705.
- [146] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325–330.
- [147] E. A. Müller, K. E. Gubbins, *Carbon* **1998**, *36*, 1433–1438.
- [148] F. M. Smits, *Bell Syst. Tech. J.* **1958**, 711–718.
- [149] K. Takao, K. Noda, Y. Morita, K. Nishimura, Y. Ikeda, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2364–2376.
- [150] L. Dall'Asta, A. Comini, F. Borella, M. Antonietta Berti, G. Coppi, *Boll. Chim. Farm.* **1989**, *128*, 106–110.
- [151] *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Refinement* **2008**.
- [152] *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Determination* **2008**.
- [153] J. Fritsch, B. Schumm, R. Biedermann, J. Grothe, S. Kaskel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 878–883.
- [154] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Stuttgart New York, **2005**.
- [155] S. J. Sabounchei, F. Eskandaripour, P. Moseybiyan, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2005**, *180*, 2013–2021.
- [156] R. M. Barrett, D. Steele, *J. Mol. Struct.* **1972**, *11*, 105–125.
- [157] T. N. Pliev, O. N. Karpov, L. L. Gordienko, T. Y. Lavrenyuk, *J. Appl. Spec.* **1974**, *20*, 62–67.
- [158] R. J. H. Gregory, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3649–3682.
- [159] S. Kobayashi, Y. Tsuchiya, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 537–540.
- [160] M. Wada, T. Takahashi, T. Domae, T. Fukuma, N. Miyoshi, K. Smith, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3939–3946.
- [161] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [162] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192–4194.
- [163] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- [164] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148.
- [165] R. A. Goyer, *Toxic Effects of Metals. In Casarett and Doull's Toxicology. The Basic science of Poisons*, McGraw-Hill Health Professions Division New York, **1996**.
- [166] G. Maheut, M. Hervieu, C. Fernandez, V. Montouillout, D. Villemin, P. A. Jaffrès, *J. Mol. Struct.* **2003**, *659*, 135–142.

- [167] K. Bogar, P. Krumlinde, Z. Bacsik, N. Hedin, J.-E. Backvall, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4409–4414.

## Publikationen

I. Senkovska, **J. Fritsch**, S. Kaskel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, (35), 5475–5479.

“New Polymorphs of Magnesium-Based Metal-Organic Frameworks  $Mg_3(ndc)_3$  (ndc = 2,6-Naphthalenedicarboxylate)”

**J. Fritsch**, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Materials* **2010**, 3(4), 2447-2462.

“New element organic frameworks based on Sn, Sb, and Bi with permanent porosity and high catalytic activity”

**J. Fritsch**, D. Mansfeld, M. Mehring, R. Wursche, J. Grothe, S. Kaskel, *Polymer* **2011**, 52(15), 3263-3268.

“Refractive index tuning of highly transparent bismuth containing polymer composites”

B. Schumm, P. Wollmann, **J. Fritsch**, J. Grothe, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 10697-10704.

“Nanoimprint patterning of thin cadmium stannate films using a polymeric precursor route”

**J. Fritsch**, B. Schumm, J. Grothe, S. Kaskel, *Deutsche Patentanmeldung* DE 10 2011 108 089.2.

**J. Fritsch**, B. Schumm, R. Biedermann, J. Grothe, S. Kaskel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (5), 878-883.

“A New Silver-Based Precursor as Ink for Soft Printing Techniques”

G. Mondin, B. Schumm, **J. Fritsch**, J. Grothe, S. Kaskel, **2012**, *eingereicht*.

“Fabrication of micro- and submicrometer silver patterns by microcontact printing of mercaptosilanes and direct electroless plating”

G. Mondin, B. Schumm, **J. Fritsch**, R. Hensel, J. Grothe, S. Kaskel, **2012**, *eingereicht*.

“Fast patterning of poly(methyl methacrylate) by a novel soft molding approach and its application to the fabrication of silver structures”



## Tagungsbeiträge

- 03.-05.03.2010 22. Deutsche Zeolith-Tagung, München  
**Posterbeitrag**  
“New element organic frameworks based on Sn, Sb, and Bi with permanent porosity and catalytic activity”  
J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel
- 05.-08.09.2010 2<sup>nd</sup> International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Marseille/Frankreich  
**Posterbeitrag** (Präsentation durch S. Kaskel)  
“New element organic frameworks based on Sn, Sb, and Bi with permanent porosity and catalytic activity”  
J. Fritsch, M. Rose, S. Kaskel
- 11.-13.05.2011 Dresdener Konferenz „Zukunft Energie“, Dresden  
**Posterbeitrag**  
“Structured Silver Electrodes *via* Electroless Plating”  
G. Mondin, J. Fritsch, B. Schumm, J. Grothe, S. Kaskel
- 05.-08.06.2011 9<sup>th</sup> International Symposium on the Characterisation of Porous Solids, Dresden  
**Posterbeitrag**  
“Element organic frameworks (EOFs) with high permanent porosity and catalytic activity”  
J. Fritsch, M. Rose, S. Kaskel
- 25.-27.08.2011 Nanotage 2011, Altenberg  
**Vortrag**  
„Structured conductive layers *via* soft printing techniques”  
J. Fritsch, G. Mondin, B. Schumm, J. Grothe, S. Kaskel
- 13.-15.09.2011 7. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Zeulenroda  
**Posterbeitrag (Posterpreis)**, Präsentation durch G. Mondin  
„Structured Silver Electrodes *via* Soft Printing Techniques”  
G. Mondin, J. Fritsch, B. Schumm, J. Grothe, S. Kaskel

12.13.06.2012

Nanofair 2012 - 9<sup>th</sup> International Nanotechnology Symposium

**Posterbeitrag**

“Synthesis of silver based precursors and their application in soft printing techniques”

**J. Fritsch**, B. Schumm, R. Biedermann, J. Grothe, S. Kaskel

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Stefan Kaskel im Zeitraum von September 2008 bis Juni 2012 angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Dresden, den 27.06.2012

Julia Fritsch